

U. of ILL. LIBRARY

**ZEITSCHRIFT
FÜR
PHYSIKALISCHE CHEMIE**

JAN 25 1966

CHICAGO CIRCLE

BEGRÜNDET VON
WILH. OSTWALD UND J. H. VAN 'THOFF

FORTGEFÜHRT VON
K. F. BONHOEFFER
NEUE FOLGE

UNTER MITWIRKUNG VON

I. H. DE BOER-Geleen, H. BRAUNE-Hannover, G. CHAUDRON-Paris, J. A. CHRISTIANSEN-Kopenhagen,
ST. CLAESSEN-Uppsala, H. CORDES-Braunschweig, E. CREMER-Innsbruck, K. CRUSE-Clausthal,
I. EGGERT-Zürich, H. EYRING-Salt Lake City, U. FRANCK-Aachen, W. GROTH-Bonn, P. GÜNTHER-
Karlsruhe, P. HARTECK-Troy, N.Y., H. HARTMANN-Frankfurt am Main, O. HASSEL-Blindern, Oslo,
K. HAUFFE-Göttingen, K. F. HERZFELD-Washington, D. C., J. HORIUTI-Sapporo, W. JOST-
Göttingen, G. B. KISTIAKOWSKY-Cambridge, Mass., A. KNAPPWOST-Hamburg, G. KORTÜM-Tübingen,
O. KRATKY-Graz, H. KUHN-Marburg, E. LANGE-Erlangen, M. MAGAT-Paris, H. MARK-Brooklyn, N.Y.,
H. MARTIN-Kiel, R. MECKE-Freiburg, G. NATTA-Milano, K. NEUMANN-Gießen, R. G. W. NORRISH-
Cambridge, L. ONSAGER-New Haven, Conn., S. R. PALIT-Cuttack, L. PAULING-Pasadena, Cal.,
I. PRIGOGINE-Brüssel, G. SARTORI-Triest, K. SCHÄFER-Heidelberg, G. SCHEIBE-München, N. G.
SCHMAHL-Saarbrücken, G. V. SCHULZ-Mainz, H. STAUDE-Frankfurt am Main, I. N. STRANSKI-Berlin,
R. SUHRMANN-Hannover, Z. G. SZABÓ-Szeged, H. S. TAYLOR-Princeton, N.J., E. J. W. VER WEY-Eind-
hoven, C. WAGNER-Göttingen, H. WITTE-Darmstadt

HERAUSGEGEBEN VON
G. BRIEGLB, TH. FÖRSTER, G. SCHMID, G.-M. SCHWAB, E. WICKE



47. BAND

HEFT 1/2

OKTOBER 1965

**AKADEMISCHE VERLAGSGESELLSCHAFT
FRANKFURT AM MAIN**

Bemerkungen für die Autoren

Als Manuskript können nur Originalarbeiten angenommen werden, die nicht bereits an anderer Stelle veröffentlicht sind oder veröffentlicht werden sollen. Der Umfang des Textes soll bei doppeltem Zeilenabstand 20 Schreibmaschinenseiten nicht überschreiten, und der zusätzliche Platzbedarf für Abbildungen, Tabellen und Literaturzitate soll sich in angemessenen Grenzen halten. Überschreitungen des angegebenen Umfangs führen zu erheblichen Verzögerungen im Abdruck. Manuskripte geeigneten Inhalts können, wenn ihr Umfang einschließlich Abbildungen und Tabellen 3 Druckseiten nicht überschreitet, als kurze Mitteilungen außerhalb der Reihenfolge rascher veröffentlicht werden.

Die Ergebnisse sind entweder in Form von Tabellen oder in Diagrammen zu bringen. Wiedergabe auf beide Weisen ist nur in besonders begründeten Fällen möglich. Die Literaturzitate sollen im Text fortlaufend nummeriert werden und werden jeweils auf den betreffenden Seiten als Fußnoten gebracht. Die Manuskripte sollen druckfertig auf einseitig beschriebenen und nummerierten Blättern eingereicht, Zeichnungen für etwaige, möglichst einfach zu haltende Abbildungen auf besonderen Blättern beigefügt werden. Sämtliche Beschriftungen sind mit weichem Bleistift einzutragen, da die Schrift vom Zeichner des Verlages ausgeführt wird. Die Unterschriften zu den Abbildungen sind auf einem zusätzlichen Blatt beizufügen. Tafeln auf besonderen Blättern können nur in Ausnahmefällen und nach Vereinbarung mit der Redaktion gebracht werden. Arbeiten, die nicht als kurze Mitteilungen erscheinen, soll eine kurze Zusammenfassung vorangestellt werden, die den wesentlichen Inhalt wiedergibt. Autoren fremdsprachiger Veröffentlichungen wird empfohlen, diese Zusammenfassung auch in deutscher Sprache beizufügen; dies erleichtert eine sachgemäße Berichterstattung in den deutschen Referateorganen.

Wir bitten, bei den Korrekturen Rechtschreibung, Interpunktions- und Zeitschriftenabkürzungen nicht zu ändern, da die Druckerei angewiesen ist, die zwischen den chemischen Zeitschriften vereinbarten Regeln einzuhalten. Wir machen ausdrücklich darauf aufmerksam, daß Korrekturkosten nur in Höhe von 10% der Satzkosten übernommen werden und die Autoren mit weiteren Kosten belastet werden müssen. Anstelle eines Honorars liefern wir 75 Sonderdrucke kostenlos, weitere Sonderdrucke gegen Erstattung der Kosten, deren Höhe der Verlag auf Wunsch vorher mitteilt.

Manuskripte erbeten an:

*Prof. Dr. G. Briegleb, 87 Würzburg, Marcusstraße 9/11,
Institut für physikalische Chemie der Universität*

*Prof. Dr. Th. Förster, 7 Stuttgart N, Wiederholdstraße 15,
Laboratorium für Physik. Chemie und Elektrochemie der Techn. Hochschule*

*Prof. Dr. G. Schmid, 5 Köln, Severinswall 34,
Institut für Physikalische Chemie und Kolloidchemie der Universität*

*Prof. Dr. G.-M. Schwab, 8 München 2, Sophienstraße 11,
Physikalisch-Chemisches Institut der Universität*

*Prof. Dr. E. Wicke, 44 Münster, Schloßplatz 4
Institut für Physikalische Chemie der Universität*

Akademische Verlagsgesellschaft, 6 Frankfurt am Main, Cronstettenstraße 6a

Bandpreis DM 50,—

Ermäßigter Bandpreis für private Bezieher DM 40,—

Elektronische Wechselwirkung bei der Zersetzung des Methans an im Ultrahochvakuum aufgedampften Nickelfilmen

Von

R. SUHRMANN, H. J. BUSSE und G. WEDLER

Institut für Physikalische Chemie und Elektrochemie der Technischen
Hochschule Hannover

Frau Professor Dr. Erika Cremer zum 65. Geburtstag gewidmet

Mit 11 Abbildungen im Text

(Eingegangen am 1. Juni 1965)

Bei der Chemisorption von Methan auf einem Ni-Film bei 295, 373 und 473° K wachsen der elektrische Widerstand R des Films sowie das Elektronen-Austrittspotential Φ durch den Einfluß der chemisorbierten Zerfallsprodukte mit zunehmender Einwirkungsdauer. Die Chemisorptionsgeschwindigkeit, gemessen durch die Geschwindigkeit $\Delta R/\Delta t$ hängt nach der Beziehung $\Delta R/\Delta t = a \cdot p^b$ vom Methandruck p ab. Der weitere Zerfall der entstandenen adsorbierten Radikale läßt sich bei 295° K nach dem Abpumpen der Gasphase verfolgen.

Bei den höheren Temperaturen entsteht beim Zerfall des chemisorbierten Methans so viel Wasserstoff, daß man ihn durch die Abnahme von R beim Abpumpen und den momentanen Wiederanstieg von R bei der erneuten Zugabe des vorher abgepumpten Gasgemisches nachzuweisen vermag. Durch den adsorbier-ten Wasserstoff wird die katalytische Wirksamkeit der Filmoberfläche für den Methanzerfall herabgesetzt.

Bei 473° K wird der bei der Chemisorption des Methans entstehende Wasserstoff leichter abgegeben als bei 373° K. Der Ni-Film wird schon zu Beginn der Chemisorption mit dem entstandenen Wasserstoff bis zur Sättigung belegt; der weitere entstehende Wasserstoff entweicht in die Gasphase. Bei weit fortgeschrittenener Chemisorption wird der Wasserstoff durch adsorbierte Kohlenwasserstoff-Radikale und abgeschiedenen Kohlenstoff verdrängt. Durch den letzteren wird die katalytische Wirksamkeit der Ni-Oberfläche ebenfalls herabgesetzt.

Die beim Abpumpen nicht reversible Widerstandszunahme beruht sehr wahrscheinlich auf einer Behinderung der Elektronenbeweglichkeit durch die auf dem Film chemisorbierten Zersetzungspprodukte.

Einleitung

In einer vorangehenden Arbeit¹ wurde gezeigt, daß Methan an reinen, im Ultrahochvakuum aufgedampften *Ni*-Filmen bei 77° und 90°K *physikalisch* adsorbiert wird. Alle adsorbierten CH_4 -Molekülen werden beim Abpumpen wieder unzersetzt abgegeben; die Desorption der letzten Moleküle wird durch kurzzeitiges Erwärmen unterhalb Raumtemperatur erreicht.

Die elektronische Wechselwirkung äußert sich bei der Physisorption in einer Polarisation der CH_4 -Molekülen (ähnlich der von an *Ni*-Filmen adsorbierten Xenon-Atomen) und in einer geringen Zunahme (ca. 6%) des elektrischen Widerstandes des adsorbierenden Films. Auch die Widerstandszunahme liegt in der Größenordnung der bei Adsorption von Xenon-Atomen beobachteten.

Erfolgt die Einwirkung des Methans bei 195°K, so wird (unter $3 \cdot 10^{-2}$ Torr Gleichgewichtsdruck) nur etwa 1% der Filmoberfläche bedeckt, wie sich aus der geringfügigen Abnahme des Elektronen-Austrittspotentials ergab. Die durch die äußerst geringfügige Adsorption bewirkte Änderung des Filmwiderstandes liegt unterhalb der Meßgrenze.

Ganz anders liegen die Verhältnisse, wenn die CH_4 -Adsorption bei Raumtemperatur und darüber erfolgt. Untersuchungen über die Adsorption von CH_4 an Nickel in diesem Temperaturbereich liegen von verschiedenen Autoren²⁻⁵ vor, allerdings nicht an sehr reinen *Ni*-Filmen, sondern zumeist an auf Silicagel niedergeschlagenen *Nickelkatalysatoren*. Das Methan wird hier an der *Ni*-Oberfläche allmählich unter *Zersetzung* chemisorbiert. Die Endprodukte der Reaktion bestehen nach den Autoren in Kohlenstoff und Wasserstoff.

In der vorliegenden Arbeit wird die Chemisorption des Methans an reinen *Ni*-Filmen bei 295, 373 und 473°K studiert. Die Chemisorption erfolgt bei diesen Temperaturen sehr langsam. Eine für ihre Untersuchung mittels der *üblichen* Methoden genügend hohe Geschwindigkeit besitzt sie nur bei Drucken oberhalb 10^{-2} Torr. Da bei diesen Drucken das Verhältnis des Gasvolumens zur Filmober-

¹ R. SUHRMANN, H. J. BUSSE und G. WEDLER, Z. physik. Chem., Leipzig **229** (1965) 10.

² Zum Beispiel: M. KUBOKAWA, Rev. physic. Chem. Japan **12** (1938) 157.

³ P. G. WRIGHT, P. G. ASHMORE und C. KEMBALL, Trans. Faraday Soc. **54** (1958) 1692.

⁴ C. KEMBALL, Proc. Roy. Soc. [London], Ser. A **207** (1951) 539.

⁵ A. TROESCH, J. Chim. physique **47** (1950) 274.

fläche zu ungünstig ist, können die chemisorbierten Methanmengen nicht gemessen werden. Sehr gut lassen sich die Vorgänge bei der Chemisorption jedoch an den durch sie hervorgerufenen Änderungen des elektrischen Filmwiderstandes und des Elektronen-Austrittspotentials der Filmoberfläche verfolgen.

Während bei der Physisorption (bei 77 und 90°K) nur geringfügige Widerstandszunahmen und gut meßbare *Abnahmen* des Austrittspotentials beobachtet werden, treten bei der Chemisorption (bei 295°K und darüber) wesentlich größere Widerstandszunahmen und *Zunahmen* des Austrittspotentials auf, die sich gut verfolgen lassen.

Versuchsanordnung und -durchführung*

Die verwendete Ultrahochvakuum-Apparatur ist in Abb. 1 dargestellt. Die Hochvakuumseite enthält keinerlei Schliffverbindungen. Zur Messung des Methandrucks im Meßzellenteil diente das Pirani-Manometer *PM*, dessen Wandungen auf 77°K gekühlt waren, so daß die Heizfäden nur auf 300°K erwärmt zu werden brauchten, wodurch eine Zersetzung des Methans an ihnen vermieden wurde. Die KNUDSEN-Korrektur wurde bei der Druckbestimmung berücksichtigt. Das Ionisations-Manometer *IM* diente zur Kontrolle des

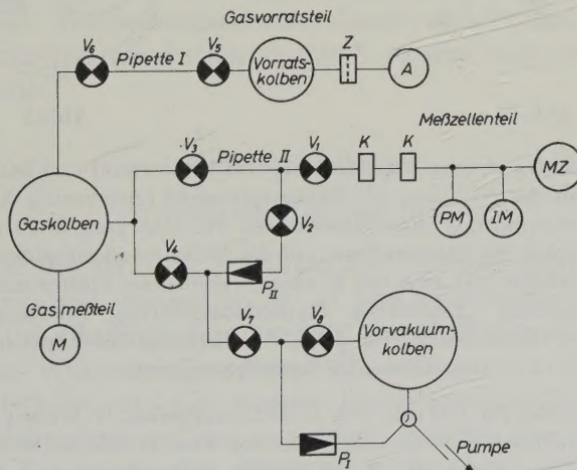


Abb. 1. Schema der Ultrahochvakuum-Apparatur. *P* Quecksilber-Diffusionspumpen, *V* Quecksilber-Manometerventile, *Z* Zerstäuberungsventil, *K* Kühlfallen (77° K), *IM* Ionisationsmanometer, *PM* Pirani-Manometer, *M* McLEOD-sches Manometer, *A* Gas-Vorratsampulle, *MZ* Meßzelle

* Weitere Einzelheiten in der Dissertation von H. J. BUSSE, Hannover 1963.

Ultrahochvakuums. Der Leckwert des Meßzellenteils war so gering, daß eindiffundierte Gase in 12 Stunden nur $1 \cdot 10^{-4}$ der Filmoberfläche besetzt hätten.

Die Meßzelle aus Duranglas zeigt Abb. 2. Der Kugeldurchmesser betrug 9 cm. Der elektrische Widerstand der Ni-Filme wurde in der THOMSONSchen Brückenschaltung gemessen.

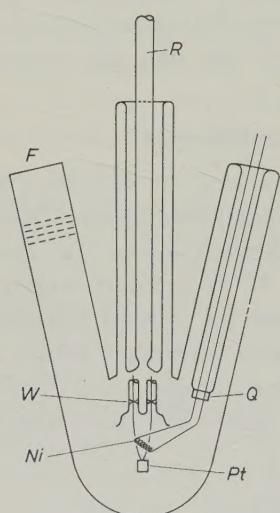


Abb. 2

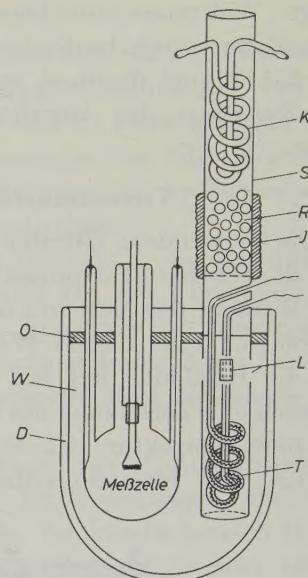


Abb. 3

Abb. 2. Meßzelle für gleichzeitige Messung von Widerstand und lichtelektrischer Empfindlichkeit des Ni-Films. Ni Aufdampfwendel (gleichzeitig Anode für den Photoelektronenstrom), Q Quarz-Quetschfuß mit Übergang auf Duran, Pt eine der vor und hinter der Zeichenebene auf der Zellenwandung aufgeschmolzenen Kontakt-Platinfolien mit zwei bei W eingeschmolzenen Zuführungsdrähten zur Widerstandsmessung (gleichzeitig Kathodenzuführung für den Photoelektronenstrom), F Quarzfenster für die UV-Belichtung des Films mit Übergang auf Duran, R Gaseinleitungsrohr

Abb. 3. Thermostat für 100 und 200°C. D Dewargefäß, W Wasser bzw. Glykol, O Maschinenölschicht, S offenes Siederohr von 4 cm Weite und 60 cm Länge aus Duranglas, T Tauchsieder (400 W), K Kühler, R Raschigringe, J Asbestschnur, L vier Löcher von 1 cm²

Zur Ermittlung des Elektronen-Austrittspotentials bestrahlte man die Filmoberfläche durch *F* hindurch mit der spektral zerlegten Strahlung einer Niederdruck-Quecksilberlampe und ermittelte die

spektrale Empfindlichkeitskurve. Aus ihrem Verlauf berechnete man nach FOWLER⁶ Φ und M , die photoelektrische Mengenkonstante.

Das verwendete Methan stammte vom Department of Scientific and Industrial Research, Chemical Research Laboratory, Teddington, Middlesex. Als garantierte Reinheit wurden 99,95% angegeben. Nach der Verteilung auf Vorratsampullen ergab die massenspektrometrische Analyse außer minimalen Verunreinigungen an Wasser (0,2%) und Kohlendioxid (0,3%) keine anderen Fremdstandteile.

Bei der Durchführung der Versuche wurde die Apparatur zuerst durch Ausheizen der Glaswandungen und Glühen der Metallteile (20 bis 30 Stunden lang) auf Ultrahochvakuum gebracht und nach dem Abkühlen die Meßzelle mit flüssigem Stickstoff eingekühlt. Nach dem Aufdampfen des Ni-Films bei 77°K temperte man den Film eine Stunde lang durch Erwärmung der Meßzelle auf eine je nach dem beabsichtigten Adsorptionsversuch gewählte Temperatur ϑ . Nach der Temperung brachte man die Meßzelle auf die Versuchstemperatur T und ermittelte Widerstand R und Austrittspotential Φ des unbelegten Films. Anschließend ließ man gemessene Mengen CH_4 auf den Film einwirken und bestimmte erneut R und Φ .

Die Versuchstemperaturen 373 und 473°K erhielt man unter Verwendung des in Abb. 3 dargestellten Thermostaten. Zur Überwachung der Temperaturkonstanz diente ein BECKMANN-Thermometer; sie betrug mindestens $\pm 0,01^\circ$, solange sich der Luftdruck nicht änderte.

Versuchsergebnisse

1. Chemisorption bei 295°K

Während die Zu- und Abnahme des Filmwiderstandes R durch *Physisorption* und -desorption bei 77 und 90°K momentan erfolgt¹, ist die bei der *Chemisorption* bei 295°K und höheren Temperaturen beobachtete Widerstandszunahme mit einem beträchtlichen Zeitbedarf verbunden, wie Abb. 4 zeigt. Die Geschwindigkeit $\Delta R/\Delta t$ der Widerstandszunahme ist um so größer, je höher der Gasdruck ist (Z_1 bis Z_7). Bei konstantem Gasdruck verlangsamt sich der Widerstandsanstieg mit zunehmender Einwirkungsdauer des Gases. Nach 30stündiger Versuchsdauer beträgt die Widerstandszunahme 44%;

⁶ Vgl. SIMON-SUHRMANN, Der lichtelektrische Effekt und seine Anwendungen, Berlin 1958, S. 26ff.

sie liegt um eine Zehnerpotenz höher als die bei der Physisorption des Methans beobachtete. Ein Endwert ist jedoch noch nicht erreicht.

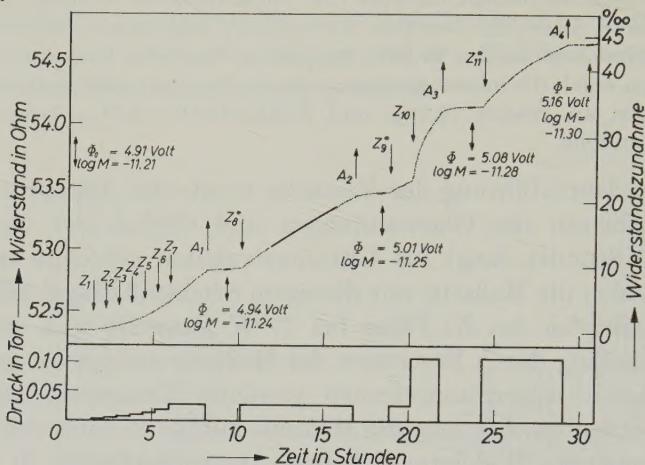


Abb. 4. Widerstandszunahme eines Ni-Films (82 Å), Zunahme des Austrittspotentials Φ und Abnahme der Mengenkonstante M durch Chemisorption von Methan bei 295° K ($\vartheta = 373°$ K). Pfeile nach unten: Gaszugabe; Pfeile nach oben: Abpumpen; Z^* Wiederzugabe des vorher abgepumpten Gases

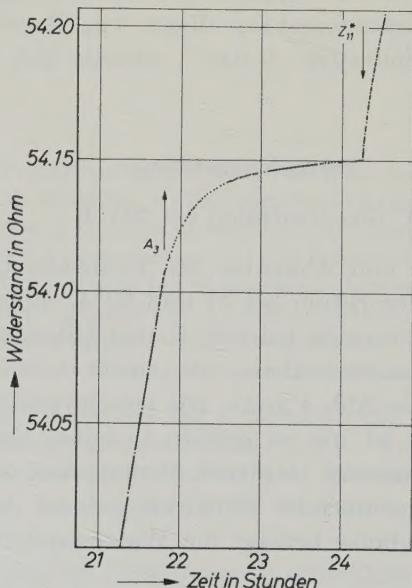


Abb. 5. Widerstandszunahme des Ni-Films in Abb. 4 vor und nach A_3 und Z_{11}^* in vergrößertem Maßstab

Während das Elektronen-Austrittspotential Φ bei der Physisorption des Methans abfällt, nimmt Φ bei der Chemisorption zu (von $\Phi_0 = 4,91 \text{ V}$ der reinen Filmoberfläche bis $\Phi = 5,16 \text{ V}$ nach 30 Stunden, also um $0,25 \text{ V}$). Gleichzeitig nimmt die Mengenkonstante ab (von $M = 6,16 \cdot 10^{-12}$ bis $M = 5,01 \cdot 10^{-12}$, d.h. um 19%).

Pumpt man das über dem Film befindliche Methan ab (A_1, A_2, A_3, A_4), so wird die Widerstandszunahme stark verlangsamt. Sie ist

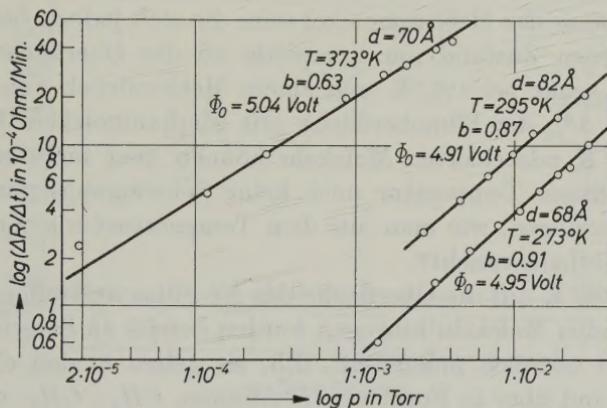


Abb. 6. Abhängigkeit der Geschwindigkeit $\Delta R/\Delta t$ der Widerstandszunahme und damit der Chemisorptionsgeschwindigkeit des Methans vom Druck p bei drei verschiedenen Versuchen

auf die bei der Chemisorption entstehenden Zerfallsprodukte zurückzuführen, d.h. auf chemisorbierte, durch Abpumpen nicht desorbierbare Wasserstoffatome und Kohlenwasserstoffradikale. Daß die letzteren nach dem Abpumpen noch weiter zerfallen, zeigt Abb. 5, in welcher der Widerstand unmittelbar vor und nach A_3 in Abhängigkeit von t vergrößert dargestellt ist. Der weitere langsame Anstieg von R nach dem Abpumpen kann nicht auf ein nur langsames Abnehmen des Gasdrucks zurückgeführt werden, denn der Druck ist schon nach einer Minute bis auf $p = 1 \cdot 10^{-4}$ Torr abgesunken.

Gibt man das abgepumpte Gas wieder zu (Z_8^*, Z_9^*, Z_{11}^* in Abb. 4), so steigt R in gleicher Weise an wie vor dem Abpumpen. Es entstehen also neue, chemisorbierte Zerfallsprodukte, die R wieder stärker anwachsen lassen.

Die Chemisorptionsgeschwindigkeit, d.h. die Zerfallsgeschwindigkeit des Methans an der Filmoberfläche und damit $\Delta R/\Delta t$ sind nicht

proportional dem Druck p , sondern hängen von p in der gleichen Weise ab wie die adsorbierte Methanmenge bei der Physisorption¹. Es ist

$$\Delta R/\Delta t = a \cdot p^b,$$

also

$$\log (\Delta R/\Delta t) = a' + b \cdot \log p$$

wie Abb. 6 zeigt. Der erste Schritt bei der Chemisorption dürfte somit die *Physisorption* der Methanmolekel sein, die sich jedoch bei 295°K im unzerfallenen Zustand nur kurzzeitig an der Oberfläche halten dürfte, denn sogar bei 195°K und einem Methandruck von $3 \cdot 10^{-2}$ Torr ist nur 1% der Filmoberfläche mit Methanmolekülen besetzt¹. Die bei 195°K adsorbierten Moleküle können aber nicht zerfallen, weil sie bei dieser Temperatur noch keine Schwingungsenergie aufzunehmen vermögen, wie man aus dem Temperaturverlauf der Molwärme des Methans ersieht*.

Die bei 295°K auf die Oberfläche des Ni-Films auftreffenden und an ihr haftenden Moleküle hingegen werden bereits zu Schwingungen angeregt und zerfallen momentan, d.h. sie gehen in den chemisorbierten Zustand über in Form von H-Atomen, CH_3^- , CH_2^- und CH -Radikalen. Ihr Zerfall wird durch die Polarisation der Molekel bei Berührung der Ni-Oberfläche noch begünstigt. Die Radikale zerfallen dann weiter mit größerem Zeitbedarf.

Der Exponent b in der obigen Gleichung nimmt mit zunehmender Temperatur ab, die Konstante a nimmt zu.

2. Chemisorption bei 373°K

Da die Chemisorptionsgeschwindigkeit mit der Temperatur anwächst, wie man aus Abb. 6 ersieht, macht sich bei 373°K der beim Zerfall der CH_4 -Molekel entstehende Wasserstoff im Widerstandsverhalten des Films bemerkbar, wie Abb. 7 erkennen lässt: Beim Abpumpen des Gases aus der Meßzelle wird der in Gegenwart des Methans beobachtete Widerstandsanstieg nicht nur sehr stark vermindert wie bei 295°K (A_1, A_2, A_3, A_4 in Abb. 4), sondern anstelle des Anstiegs tritt ein zuerst geringer Widerstandsabfall auf (A_1, A_2, A_3, A_4 in Abb. 7), der um so deutlicher wird, je weiter der Zerfall des Methans fortschreitet. Bei der Wiederzugabe des abgepumpten Gases ($Z_2^*, Z_3^*, Z_4^*, Z_5^*$ in Abb. 7) gelangt nicht nur Methan auf die Filmoberfläche,

* Vgl. z. B. A. EUCKEN, Grundriß der Physikalischen Chemie, 8. Aufl., S. 107.

sondern auch der beim vorangegangenen Zerfall entstandene Wasserstoff, der R momentan bis zum Wert vor dem Abpumpen anwachsen lässt.

An den plötzlichen Anstieg von R durch den von der Filmoberfläche erneut adsorbierten Wasserstoff schließt sich der langsame durch den weiteren Zerfall des Methans bewirkte Anstieg an, wie er auch bei 295°K beobachtet wird. Durch den von der Oberfläche

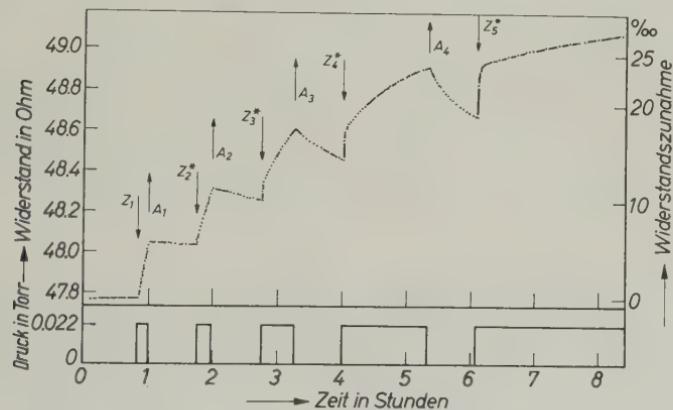


Abb. 7. Widerstandsverhalten eines Ni-Films (75 Å) bei Chemisorption von Methan bei 373° K ($\vartheta = 428^\circ$ K). Bedeutung der Symbole wie in Abb. 4

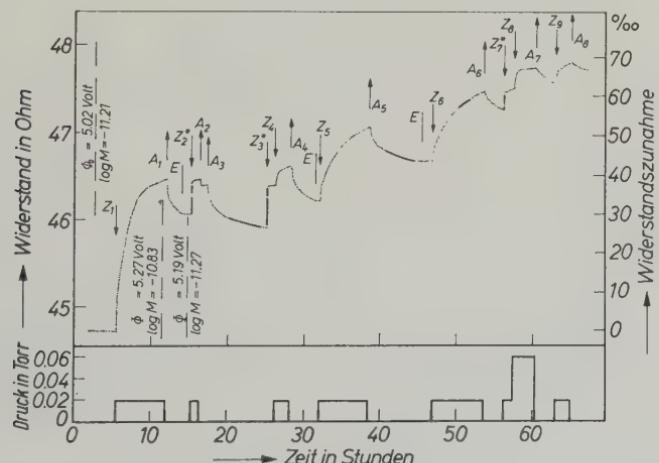


Abb. 8. Widerstandsverhalten eines weiteren Ni-Films (84 Å) bei Chemisorption von Methan bei 373° K ($\vartheta = 425^\circ$ K). Bedeutung der Symbole wie in Abb. 4. Bei E wird der Verschluß zur Pumpe abgesperrt. Bei A_1 , A_3 und A_6 wird in den Gasmeßteil abgepumpt, bei A_4 , A_5 , A_7 und A_8 in das Vorvakuum

(unter Druck) wieder aufgenommenen Wasserstoff wird die Oberfläche des Films für den Zerfall jedoch teilweise blockiert, denn der durch die Chemisorption weiteren Methans hervorgerufene langsame Anstieg von R nach Z_5^* hat einen bedeutend kleineren Gradienten als nach Z_4^* , Z_3^* und Z_2^* . Der momentane Anstieg von R durch chemisorbierten Wasserstoff (nach H^- polarisierte H -Atome) wird in gleicher Weise bei der Einwirkung von H_2 auf reine Ni-Filme bei Raumtemperatur beobachtet⁷. Auch hier wird ein Teil des chemisorbierten Wasserstoffs beim Abpumpen wieder abgegeben.

Die Widerstandsabnahme beim Abpumpen und damit die *Abgabe* des chemisorbierten Wasserstoffs ist mit einem bedeutenden Zeitbedarf verbunden. Dieser Vorgang wurde in dem in Abb. 8 dargestellten Versuch näher studiert, aus dem man gleichzeitig ersieht, daß sich der Widerstandsanstieg auch bei langer Versuchsdauer noch weiter fortsetzt.

Nach der ersten Methanzugabe Z_1 steigt R bei $p = 2 \cdot 10^{-2}$ Torr innerhalb von $6^{1/2}$ Stunden um 39% an. Während des anschließenden Abpumpens (A_1) werden 9% der Widerstandszunahme durch die Abgabe chemisorbierter Zerfallprodukte wieder rückgängig gemacht. Nach dem Absperren des Verschlusses zur Pumpe bei E bleibt R konstant; es wird nun kein weiterer Wasserstoff abgegeben.

Das Elektronen-Austrittspotential, das zu Anfang $\Phi_0 = 5,02$ V betrug, steigt durch den Chemisorptionsvorgang auf 5,27 V. Zum mindesten ein Teil des Anstiegs von 0,25 V ist auf chemisorbierten Wasserstoff zurückzuführen, denn beim Abpumpen (A_1) fällt Φ um 0,08 V. Auch hier steigt R bei der Wiederzugabe Z_2^* des abgepumpten Gases wieder momentan auf den Wert vor dem Abpumpen: Der abgegebene Wasserstoff wird wieder aufgenommen.

Bei A_2 wurde zunächst das im *Gasraum* befindliche Gas in das Vorvakuum abgepumpt und anschließend bei A_3 das vom Film *desorbierte* Gas in den Gasmeßteil gepumpt. Die Abnahme von R beim Abpumpen in Abhängigkeit von der desorbierten Gasmenge, gemessen durch den Druckanstieg im Gasmeßteil, ist in Abb. 9 dargestellt. Die Widerstandsabnahme ist proportional der desorbierten Gasmenge, sie beträgt $2,5\%$, wenn $1 \cdot 10^{14}$ Gasmolekülen pro cm^2 Filmoberfläche desorbiert wurden. Die insgesamt desorbierte Gasmenge beträgt $5 \cdot 10^{14}$ Moleküle je cm^2 und die dabei eingetretene Abnahme von R $12,2\%$. Nach dem Vorangehenden kann das de-

⁷ Vgl. R. SUHRMANN, Y. MIZUSHIMA, A. HERMANN und G. WEDLER, Z. physik. Chem. Neue Folge **20** (1959) 332.

sorbierte Gas nur Wasserstoff sein, es sei denn, daß adsorbierte Kohlenwasserstoff-Radikale beim Abpumpen rekombinieren und als Kohlenwasserstoffe entweichen würden. Dies ist jedoch nicht der Fall, denn bei der Wiederzugabe (Z_3^* in Abb. 8) des desorbierten und in den Gasmeßteil gepumpten Gases tritt eine *momentane* Zunahme von R ein auf den Wert bei A_3 , wie sie bei der Chemisorption von Wasserstoff beobachtet wird, und keine mit Zeitbedarf verbundene Widerstandszunahme, wie sie bei der Chemisorption von Methan erhalten wurde. Die Zunahme von R um $2,5\%$ für $1 \cdot 10^{14}$ adsorbierte H_2 -Moleküle liegt in der Größenordnung der bei der Chemisorption von Wasserstoff an Ni-Filmen bei $293^\circ K$ und niedrigen Belegungen gefundenen⁷ von 5% .

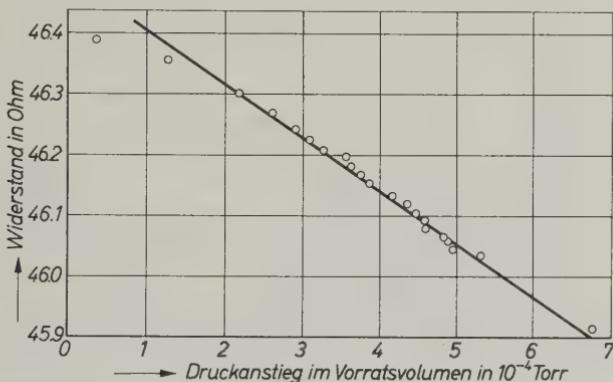


Abb. 9. Abnahme des Filmwiderstandes beim Abpumpen (A_3 in Abb. 8) in Abhängigkeit von der abgepumpten Gasmenge, gemessen durch den Druckanstieg im Gasmeßteil

Nachdem bei A_4 alles Gas (das über dem Film stehende Methan und der desorbierte Wasserstoff) drei Stunden lang ins Vorvakuum abgepumpt wurde, wird bei Z_5 neues wasserstofffreies Methan mit dem gleichen Druck ($2 \cdot 10^{-2}$ Torr) wie bei der ersten Zugabe (Z_1) auf den Film gegeben. Unter der Einwirkung des frischen Methans steigt der Filmwiderstand, der vor der Desorption des Wasserstoffs bei A_4 bei Methanzugabe (Z_4) nur noch langsam zunahm, wieder schneller an und weit über den Wert, den er vor dem Abpumpen bei A_4 erreicht hatte. Bei A_5 und Z_6 wird dieser Versuch mit dem gleichen Ergebnis wiederholt. Durch den beim Zerfall des Methans entstandenen adsorbierten Wasserstoff wird also die katalytische Wirksamkeit der Oberfläche des Ni-Films für den Methanzerfall verringert und durch seine Desorption wieder hergestellt.

In Abb. 10 ist die *Zunahme* von R nach den Zugaben Z_1 , Z_2^* und Z_5 dargestellt: Bei Z_1 und Z_5 wirkt frisches (wasserstofffreies) Methan ein, bei Z_2^* die bei der Zersetzung entstandene Gasmischung. Der darin enthaltene Wasserstoff lässt R momentan ansteigen und blockiert die weitere Methanzersetzung. Nach dem Entfernen des Wasserstoffs durch Abpumpen ins Vorvakuum geht die Zersetzung des zugegebenen frischen Methans (Z_5) zwar wieder schneller vor sich,

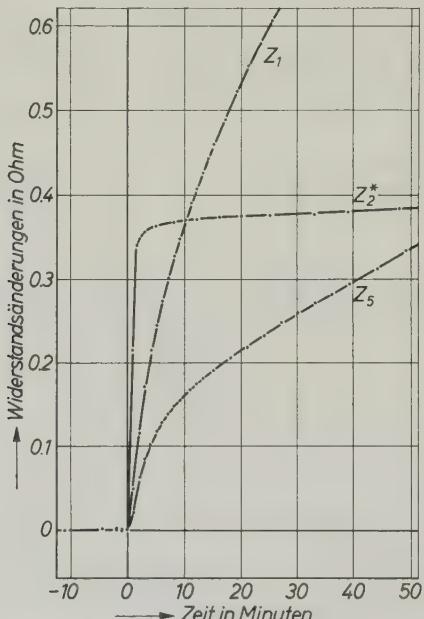


Abb. 10. Vergleich der Widerstandszunahmen des Ni-Films in Abb. 8. 1. Nach Einwirkung frischen Methans auf den reinen Film (Z_1). 2. Nach Einwirkung des durch die Zersetzung entstandenen Gemisches aus Wasserstoff und Methan (Z_2^*). 3. Nach Einwirkung frischen Methans auf die durch Abpumpen teilweise von Wasserstoff befreite Filmoberfläche (Z_5). Gasdruck jedesmal $2 \cdot 10^{-2}$ Torr

aber nicht so schnell wie an der reinen Ni-Oberfläche (Z_1). Ein Teil des bei der Zersetzung nach Z_1 entstandenen Wasserstoffs bleibt also chemisorbiert und blockiert die Oberfläche des Films.

3. Chemisorption bei 473°K

Bei 473°K (Abb. 11) wird der durch den Methanzersetzung entstandene chemisorbierte Wasserstoff beim Abpumpen leichter abgegeben als bei 373°K , der jeweilige Endwert von R wird daher schneller erreicht.

Der Widerstandsanstieg und die erneute Chemisorption des Wasserstoffs bei Wiederzugabe des abgepumpten Gasgemisches geht auch hier momentan vor sich.

Mit fortschreitender Methanzersetzung ist die Widerstandsabnahme beim jedesmaligen Abpumpen A_1 bis A_6 etwa die gleiche. Die desorbierte Wasserstoffmenge ist also zunächst unabhängig von der insgesamt chemisorbierten Methanmenge; d.h. der Ni-Film wird

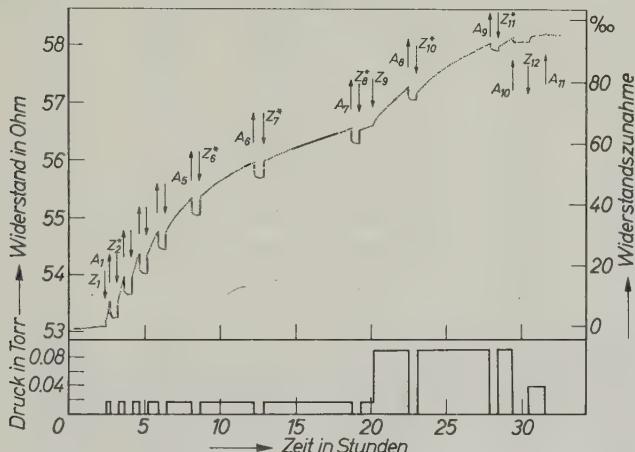


Abb. 11. Widerstandsverhalten eines Ni-Films (93 Å) bei Chemisorption von Methan bei 473° K ($\vartheta = 568^\circ$ K). Bedeutung der Symbole wie in Abb. 4

schon zu Beginn der Chemisorption bis zur Sättigung mit dem entstandenen Wasserstoff belegt und nimmt darüber hinaus keinen Wasserstoff mehr auf. Der weitere bei der Chemisorption des Methans gebildete Wasserstoff entweicht vollständig in die Gasphase.

Von A_7 an wird die beim Abpumpen eintretende Widerstandsabnahme und damit die desorbierte Wasserstoffmenge immer geringer. Bei weit fortgeschrittenener Chemisorption wird demnach der Wasserstoff durch die adsorbierten Kohlenwasserstoff-Radikale bzw. den abgeschiedenen Kohlenstoff vom Ni-Film verdrängt. Daß eine echte Verdrängung vorliegt, ersieht man daraus, daß bei den Wiederzugaben Z_8^* , Z_{10}^* und Z_{11}^* der Widerstand nicht mehr bis auf den Wert ansteigt, den er vor dem Abpumpen gehabt hat. Bei der Wiederzugabe des abgepumpten Gasgemisches wird also nicht mehr aller desorbierte Wasserstoff wieder adsorbiert.

Bei allen in den Abb. 4, 7, 8 und 11 dargestellten Versuchen werden während der Einwirkung des Methans auf den Ni-Film keine

Tabelle 1

1	2	3	4	5	6	7	8
Film-dicke in Å	T °K	R_0 Ω	$R_0 + \Delta R_0$ Ω	ΔR_0 Ω	$\frac{\Delta R_0}{R_0} \cdot 1000$	$\frac{\Delta R_0}{R_0 + \Delta R_0} \cdot 1000$	ΔR_0^* Ω
82	294,6	52,38	54,71	2,33	44,5	42,6	2,33
	77,4	33,05	35,30	2,25	68,1	63,8	1,47
84	374,9	44,73	47,72	2,99	66,8	62,6	2,99
	291,8	37,03	40,02	2,99	80,7	74,7	2,47
	77,4	21,44	24,10	2,66	124,1	110,4	1,43
70	374,3	51,56	54,58	3,02	58,5	55,3	3,02
	294,4	42,89	45,77	2,88	67,1	62,8	2,51
	77,4	24,18	26,72	2,54	105,4	95,3	1,42
75	374,2	47,77	49,27	1,50	31,4	30,4	1,50
	294,6	40,04	41,46	1,42	35,5	34,3	1,26
	77,4	23,03	24,31	1,28	55,5	52,5	0,72
73*	374,3	1166,4	1217,5	51,1	43,8	42,0	51,1
	293,2	946,3	994,6	48,3	51,1	48,6	41,5
	77,4	489,1	525,9	36,8	75,4	70,1	21,4
91	473,6	83,17	93,01	9,84	118,3	105,8	9,84
	294,2	50,42	59,50	9,08	180,1	152,6	5,97
	77,4	23,20	30,45	7,25	312,5	238,1	2,75
93	473,1	53,05	57,97	4,92	92,7	84,8	4,92
	294,8	34,81	39,76	4,95	142,5	124,7	3,23
	77,4	18,76	23,19	4,43	235,9	190,9	1,74

Druckänderungen gemessen, obgleich bei vollständiger Zersetzung aus einem Methanmolekül zwei Moleküle Wasserstoff entstehen. Die entwickelte Wasserstoffmenge dürfte daher wegen des großen Gasvolumens von 10 l auch bei 473°K nur einen geringen, nicht mehr meßbaren Prozentsatz ausmachen. In einem anderen Versuch, bei dem das Gasvolumen auf 1 l begrenzt war, wurden bei einem Druck von $3,5 \cdot 10^{-2}$ Torr nach 16 stündiger Einwirkung des Methans auf den Ni-Film bei 473°K massenspektrometrisch 15% Wasserstoff in der Gasmischung gefunden.

Die Geschwindigkeit der Widerstandsänderung und damit die katalytische Wirksamkeit der Ni-Oberfläche nimmt bei dem in Abb. 11 dargestellten Versuch von Z_1 bis Z_7^* mit fortschreitender Chemisor-

* Dieser Film ist durch Temperiern bei 523°K teilweise aufgerissen (vgl. Zitat¹ S. 14).

tion ab, obgleich immer die gleiche Wasserstoffmenge adsorbiert ist und bei weit fortgeschritten Chemisorption sogar abnimmt. Da sich andererseits der Methanpartialdruck wegen des großen Gasvolumens von 10 l während der Chemisorption nicht wesentlich verringert, läßt die Abnahme der Chemisorptionsgeschwindigkeit darauf schließen, daß die katalytische Wirksamkeit der Ni-Oberfläche für den Methanzerfall durch den abgeschiedenen Kohlenstoff allmählich vergiftet wird. Entsprechendes hat auch TROESCH⁵ bei wiederholter Benutzung desselben Nickelkatalysators beobachtet.

4. Ursache der Widerstandszunahme des Ni-Films während des Methanzerfalls

Aus der *Temperaturabhängigkeit* der durch die Chemisorption des Methans hervorgerufenen Zunahme des elektrischen Widerstandes der Ni-Filme lassen sich gewisse Rückschlüsse auf die Ursache der Widerstandsänderung ziehen. In Tab. 1 sind hierzu die vor (R_0 in Spalte 3) und nach ($R_0 + \Delta R_0$ in Spalte 4) der Chemisorption bei verschiedenen Temperaturen T (Spalte 2) gemessenen Widerstandswerte für 7 verschiedene Versuche zusammengestellt. Die Chemisorption erfolgte jeweils bei der höchsten der angegebenen Temperaturen. Die Gasphase wurde nach beendeter Chemisorption vor der Abkühlung des Films auf die Meßtemperatur abgepumpt, um störende Nachadsorptionen zu vermeiden.

Als Ursache der Widerstandszunahme bei der Chemisorption kommen folgende Möglichkeiten in Betracht⁸:

1. Die auf der Filmoberfläche abgeschiedenen Zersetzungspprodukte könnten als Störungen die Beweglichkeit der Leitungselektronen in ähnlicher Weise behindern wie in das Kristallgitter eingebaute Fremdatome. In diesem Fall müßten die absoluten Widerstandserhöhungen ΔR_0 (Spalte 5) nach der Regel von MATTHIESSEN von T unabhängig sein. Da die adsorbierten Fremdstoffe an der thermischen Bewegung teilnehmen, könnte ΔR_0 allenfalls einen kleinen Temperaturkoeffizienten besitzen.
2. Die bei der Zersetzung entstandenen Kohlenwasserstoff-Radikale könnten als Elektronenfänger wirken und die Zahl der Leitungselektronen verringern.
3. Die Zersetzungspprodukte könnten mit den Oberflächenatomen des Films eine elektrisch nicht oder schlecht leitende Verbindung ein-

⁸ Vgl. G. WEDLER und M. FOUD, Z. physik. Chem. Neue Folge **40** (1964) 12.

gehen, wodurch der Querschnitt des leitenden *Ni*-Films verkleinert würde. Die Bildung eines Carbids mit dem bei der Zersetzung entstandenen Kohlenstoff käme hierbei nicht in Betracht auf Grund der Untersuchungsergebnisse von TROESCH⁵.

In den Fällen 2. und 3. wäre der Bruchteil der Leitungselektronen bzw. des Filmquerschnitts, der für die Stromleitung ausfiele, bei jeder Temperatur derselbe, d.h. $\Delta R_0/(R_0 + \Delta R_0)$ wäre nicht von T abhängig. Allenfalls wäre auch hier ein kleiner Temperaturkoeffizient von $\Delta R_0/(R_0 + \Delta R_0)$ wegen der zusätzlichen Störung der Elektronenbeweglichkeit zu erwarten.

Wie Tab. 1 zeigt, sind weder die absoluten (Spalte 5) noch die relativen (Spalte 6 und 7) Widerstandszunahmen von der Temperatur vollkommen unabhängig. Immerhin sind die absoluten Widerstandserhöhungen ΔR_0 bedeutend weniger mit der Temperatur veränderlich als die relativen. Das wird besonders deutlich, wenn man die gemessenen absoluten Widerstandszunahmen ΔR_0 in Spalte 5 mit den Werten ΔR_0^* in Spalte 8 vergleicht, die angeben, wie sich die Werte ΔR_0 mit T ändern müßten, wenn die *relativen* Widerstandserhöhungen völlig unabhängig von T wären.

Aus der weit geringeren Temperaturabhängigkeit der ΔR_0 -Werte kann man also wohl folgern, daß die durch den Zerfall des Methans hervorgerufene Widerstandszunahme vorwiegend auf einer Behinderung der Elektronenbeweglichkeit durch die auf dem Film abgeschiedenen Zerfallsprodukte beruht, wobei der Einfluß des Wasserstoffs verhältnismäßig gering ist gegenüber dem der Kohlenwasserstoffradikale und der abgeschiedenen Kohlenstoffatome.

Die Verfasser danken der Deutschen Forschungsgemeinschaft und dem Verband der Chemischen Industrie für die finanzielle Unterstützung bei der Durchführung der Untersuchungen.

The Evaluation of Free Surface Energies of Solids from Contact Angle Measurements

[Comments upon a discussion between E. WOLFRAM, and A. W. NEUMANN and P.-J. SELL, in this Journal 44 (1965) 367 and 369]

By

M. C. PHILLIPS and A. C. RIDDIFORD

Department of Chemistry, University of Southampton, Southampton, England

With 2 figures

(Received June 14, 1965)

Recently, in this Journal, E. WOLFRAM¹ has criticised the work of P.-J. SELL and A. W. NEUMANN² by observing that their "critical wetting tension, $\beta_{sf, krit}$ ", which they identify with σ_s (the free surface energy of the film-free solid), is none other than ZISMAN's well-established critical surface tension, γ_c ^{3,4}. He then makes reference to a paper⁵ in which he has demonstrated that γ_c is identical with σ_s , and claims priority. In reply, NEUMANN and SELL⁶ list values of γ_c and of $\beta_{sf, krit}$ for several fluorinated hydrocarbons, noting that $\beta_{sf, krit}$ is consistently higher than γ_c , and adding that, obviously, these two quantities are not identical. They go on to point out that WOLFRAM's proof of the identity of γ_c and σ_s is based upon the unproven assumption that ANTONOFF's rule is valid when calculating γ_{sf} , the interfacial tension between the solid and the liquid phases.

We wish to record that we agree with WOLFRAM's first point, and we shall account for the difference between γ_c and $\beta_{sf, krit}$ found by NEUMANN and SELL⁶. On the other hand, we agree with NEUMANN and SELL⁶ that WOLFRAM's proof⁵ of the identity of γ_c and σ_s is open

¹ E. WOLFRAM, Z. physik. Chem. Neue Folge 44 (1965) 367.

² P.-J. SELL and A. W. NEUMANN, Z. physik. Chem. Neue Folge 41 (1964) 191.

³ See, e.g., W. A. ZISMAN, Ind. Engng. Chem. 55 (1963) 19.

⁴ We use the same notation as NEUMANN and SELL, ref. 6.

⁵ E. WOLFRAM, Kolloid-Z. u. Z. Polymere 182 (1962) 75.

⁶ A. W. NEUMANN and P.-J. SELL, Z. physik. Chem. Neue Folge 44 (1965) 369.

to question. In giving our reasons for this, we will be forced to dispute an assumption made by NEUMANN⁷.

1. We consider, in detail, one of the solid surfaces discussed by NEUMANN and SELL⁶, by taking the data of SHAFRIN and ZISMAN⁸ for liquid *n*-alkanes on 17-(perfluoroheptyl)-heptadecanoic acid. The experimental observations are shown in Fig. 1, from which is obtained the smoothed relationship

$$\cos \theta = 1 + 0.0438 (11.5 - \sigma_f) \quad (1)$$

where θ is the contact angle. Thus $\gamma_c = 11.5 \text{ erg cm}^{-2}$, as compared with the value of 8 erg cm^{-2} reported by SHAFRIN and ZISMAN^{8,9}.

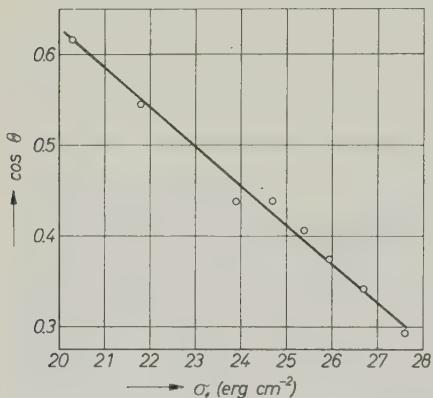


Fig. 1

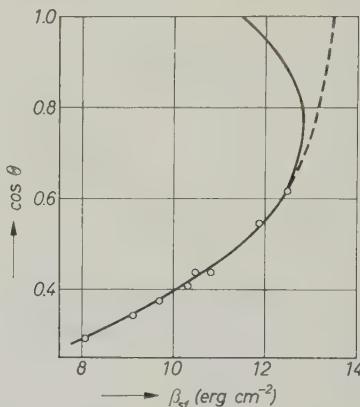


Fig. 2

Fig. 1. ZISMAN plot for liquid *n*-alkanes on 17-(perfluoroheptyl)-heptadecanoic acid at 20°C

Fig. 2. NEUMANN and SELL plot for liquid *n*-alkanes on 17-(perfluoroheptyl)-heptadecanoic acid at 20°C

If the ZISMAN relationship is in fact valid for the extrapolation from the highest observed value of $\cos \theta$ (0.616 for *n*-heptane, $\sigma_f = 20.3 \text{ erg cm}^{-2}$) to $\cos \theta = 1$, then we can construct a smoothed plot for β_{sf} against $\cos \theta$, as shown by the solid line in Fig. 2. This shows that as $\cos \theta$ tends towards unity, β_{sf} passes through a maximum, finally extrapolating back to $\gamma_c = 11.5 \text{ erg cm}^{-2}$, in conformity with eqn. (1). On the other hand, the experimental data (shown as circles in Fig. 2)

⁷ A. W. NEUMANN, private communication.

⁸ E. G. SHAFRIN and W. A. ZISMAN, J. Phys. Chem. **66** (1962) 740.

⁹ If one compares Fig. 1 of this note with Fig. 1 in SHAFRIN and ZISMAN's paper (ref. ⁸), the reason for this difference will be obvious.

would indicate, on NEUMANN and SELL's view, a $\beta_{sf, krit}$ of 13.5 erg cm⁻². Thus, if NEUMANN and SELL wish to maintain that their $\beta_{sf, krit}$ is physically meaningful when it differs from γ_c , they must either establish the validity of their own extrapolation, or show that the ZISMAN extrapolation is invalid. We doubt that this is possible, for the ZISMAN relationship has been shown to hold for very many systems³.

If the ZISMAN extrapolation is valid, a plot of $\cos\theta$ against β_{sf} necessarily passes through a maximum when

$$\cos\theta = \frac{1}{2} + \frac{b\gamma_c}{2}, \quad \sigma_f = \frac{1}{2b} + \frac{\gamma_c}{2} \quad (2)$$

where b is the slope of the ZISMAN plot. It follows that if the experiments are confined to liquids having $\sigma_f > \frac{1}{2b} + \frac{\gamma_c}{2}$, the value for $\beta_{sf, krit}$ found by NEUMANN and SELL will necessarily be greater than ZISMAN's γ_c . It so happens that this situation occurs with all of the fluorinated surfaces considered by NEUMANN and SELL⁶.

2. Whichever extrapolation is valid, it merely serves to evaluate $\sigma_{f, krit}$, corresponding to a hypothetical liquid which would just spread on the given surface. Thus, if NEUMANN and SELL are right in disputing WOLFRAM's claim that $\gamma_c = \sigma_s$, and we think that they are^{10,11}, then it also follows that $\beta_{sf, krit} \neq \sigma_s$.

By YOUNG's equation

$$\lim_{\cos\theta \rightarrow 1} \beta_{sf} = \lim_{\cos\theta \rightarrow 1} \sigma_f = \sigma_s - \gamma_{sf, krit} - \pi_{krit} \quad (3)$$

where π is the equilibrium film pressure. In order to show that $\sigma_{f, krit} = \sigma_s$, it is necessary to make two assumptions, that $\gamma_{sf, krit} = 0$, and that $\pi_{krit} = 0$, but there does not seem to be any convincing reason why either should be valid. NEUMANN⁷, it is true, has advanced two reasons for assuming that $\pi = 0$ in systems examined by him: first, that the plots of $\cos\theta$ against β_{sf} are continuous; second, that adsorption can only take place at the solid/vapour interface when $\sigma_f < \sigma_s$. Concerning the first point, the continuous nature of his plots would also be expected if π is a continuous function of σ_s and σ_f ^{11,12}. With respect to the second, the argument is circular in that, conditioned by the view that $\gamma_c \sim \sigma_s$, he has in effect fed in the assumption that $\sigma_f > \sigma_s$, and hence that $\pi = 0$.

¹⁰ J. C. MELROSE, Advances Chem. Ser. **43** (1964) 158.

¹¹ M. C. PHILLIPS and A. C. RIDDIFORD, J. Colloid Sci. (in press).

¹² A. W. ADAMSON and I. LING, Advances Chem. Ser. **43** (1964) 57.

Die Bestimmung von Festkörperoberflächenspannungen aus Randwinkeln

(Erwiderung auf die voranstehende Bemerkung
von M. C. PHILLIPS und A. C. RIDDIFORD)

Von

P.-J. SELL und A. W. NEUMANN

Fraunhofer-Gesellschaft, Institut für Physik und Chemie der Grenzflächen
Marienthal/Pfalz

Mit 1 Abbildung im Text

(Eingegangen am 26. Juli 1965)

Der Kernpunkt der voranstehenden Bemerkung von PHILLIPS und RIDDIFORD¹ ist die Frage nach der Adsorption von Flüssigkeitsdämpfen auf Festkörpern niedriger Energie. Zur weiteren Klärung der vorliegenden Verhältnisse betrachten wir ebenfalls den von PHILLIPS und RIDDIFORD gewählten Festkörper, (17-Perfluorheptyl)-Heptadecansäure und tragen *alle* von SHAFRIN und ZISMAN² mitgeteilten Randwinkelwerte ϑ gegen die Flüssigkeitsoberflächenspannung σ_f auf (Abb. 1) — nicht nur die Meßwerte der *n*-Alkane. Die Meßpunkte zeigen, ebenso wie diejenigen anderer Festkörper niedriger Energie, einen monotonen Gang, der durch die Beziehung^{3,4}

$$\cos \vartheta = \frac{(0,015 \sigma_s - 2) \sqrt{\sigma_s \sigma_f} + \sigma_f}{\sigma_f (0,015 \sqrt{\sigma_s \sigma_f} - 1)} \quad (1)$$

dargestellt wird; σ_f bezeichnet die Flüssigkeitsoberflächenspannung, ϑ den Randwinkel und σ_s eine festkörperspezifische, zunächst nicht

¹ M. C. PHILLIPS und A. C. RIDDIFORD, Z. physik. Chem. Neue Folge **47** (1965) 17.

² E. G. SHAFRIN und W. A. ZISMAN, J. Phys. Chem. **66** (1962) 740.

³ O. DRIEDGER, A. W. NEUMANN und P.-J. SELL, Kolloid-Z. u. Z. Polymere **201** (1965) 52.

⁴ O. DRIEDGER, A. W. NEUMANN und P.-J. SELL, Kolloid-Z. u. Z. Polymere **204** (1965) 101.

unbedingt mit der Festkörperoberflächenspannung identische Energiegröße. Wählen wir $\sigma_s = 13,0$ [dyn/cm], so erhalten wir die in Abb. 1 ausgezogene Kurve, die die Meßdaten gut darstellt, und zwar über den gesamten Bereich der Flüssigkeitsoberflächenspannung von $\sigma_f = 20$ [dyn/cm] bis $\sigma_f = 70$ [dyn/cm]. Wie aus Gl. (1) ersichtlich ist, erreicht die Kurve den Ordinatenwert $\cos \vartheta = 1$ im Punkt $\sigma_f = \sigma_s = 13,0$ [dyn/cm]. Da die Kurve der Abb. 1 nur schwach gekrümmmt ist, können kleinere Kurvenstücke unter Umständen durch

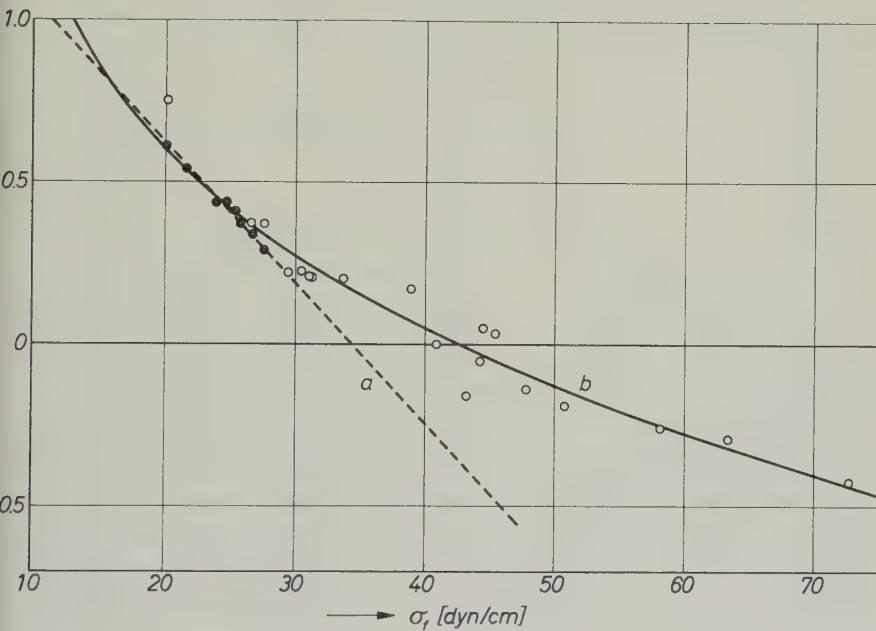


Abb. 1

Geradenstücke approximiert werden. Als Beispiel ist die von PHILLIPS und RIDDFORD für die *n*-Alkane ($\sigma_f = 20$ bis 28 [dyn/cm]) konstruierte ZISMANSche Gerade eingezeichnet, die in einem relativ kleinen Bereich die Meßdaten ebenfalls befriedigend wiedergibt. U.E. ist jedoch die aus Gl. (1) gewonnene, monoton verlaufende Kurve konstanten Festkörperparameters σ_s physikalisch befriedigender, da sie alle Meßdaten darstellt.

Aus Gl. (1) kann andererseits der Festkörperparameter σ_s für alle Paare von Meßwerten berechnet werden. Der Mittelwert der in Spalte 4 der Tab. 1 aufgeführten σ_s -Werte beträgt

$$\sigma_s = 13,0 \pm 0,3 \text{ [dyn/cm]}.$$

Tabelle 1

Flüssigkeiten		Flüssigkeitsoberflächen spannung σ_f [dyn/cm]	Randwinkel ϑ	σ_s [dyn/cm] berechnet nach Gleichung (1)
Perfluoralkan	(FCD 330)	20,2	41°	15,7
Heptan		20,3	52°	13,4
Octan		21,8	57°	13,3
Decan		23,9	64°	12,8
Undecan		24,7	64°	13,2
Dodecan		25,4	66°	13,1
Tridecan		25,9	68°	12,8
Octanol-2		26,7	68°	13,3
Tetradecan		26,7	70°	12,7
Hexadecan		27,6	73°	12,3
Octanol-1		27,8	68°	13,8
Squalen		29,5	77°	12,0
Pentaerythrityltriacroat		30,4	77°	12,4
Bis-(2-Äthylhexyl)-sebracat		31,1	78°	12,4
Bis-(2-Äthylhexyl)-phthalat		31,3	78°	12,5
t-Butylnaphthalin		33,7	78°	13,6
Methylenbromid		39,0	80°	15,3
Tricresylphosphat		40,9	90°	12,4
Pentamethylenglycol		43,3	99°	10,1
Tetrachlorbiphenyl		44,2	93°	12,6
α-Bromnaphthalin		44,6	87°	15,1
1,2,3-Tribrompropan		45,4	88°	15,0
Äthylenglycol		47,7	98°	10,1
Methylenjodid		50,8	101°	11,9
Formamid		58,2	105°	12,7
Glycerin		63,4	107°	13,8
Wasser		72,8	115°	13,1

Mittelwert = 13,0 ± 0,3

Eine Abhängigkeit der σ_s -Werte von der Flüssigkeitsoberflächenspannung ist — im Hinblick auf Abb. 1 erwartungsgemäß — nicht feststellbar. Die hier betrachteten Randwinkel wurden alle gegen ein und denselben Festkörper niedriger Energie gemessen; nach ZISMAN⁵ wird die Festkörperoberflächenspannung nicht von Flüssigkeiten höherer Oberflächenspannung geändert. Da die einzige bei derartigen Messungen möglicherweise konstant bleibende festkörper-spezifische Energie aber die Festkörperoberflächenspannung ist,

⁵ H. W. Fox und W. A. ZISMAN, J. Colloid Sci. 5 (1950) 514; 7 (1952) 428.

scheint es uns gerechtfertigt, σ_s mit dieser Energiegröße zu identifizieren.

Zur Vermeidung von Mißverständnissen dürfte es nützlich sein, auf eine unterschiedliche Bezeichnungsweise in unseren Arbeiten und denen von RIDDIFORD und Mitarbeitern hinzuweisen. Wir schrieben die YOUNGSche Gleichung

$$\sigma_s - \gamma_{sf} = \sigma_f \cdot \cos \vartheta, \quad (2)$$

so daß also σ_s die tatsächliche, gegebenenfalls durch eine Adsorptionschicht modifizierte Festkörperoberflächenspannung bezeichnet (und nicht, wie PHILLIPS und RIDDIFORD schreiben¹, die Oberflächenspannung der reinen Festkörperoberfläche). PHILLIPS und RIDDIFORD schreiben die YOUNGSche Gleichung hingegen

$$\sigma_{s_0} - \pi - \gamma_{sf} = \sigma_f \cos \vartheta, \quad (3)$$

wobei π den Gleichgewichtsspreitungsdruck und σ_{s_0} somit die Oberflächenspannung des reinen Festkörpers bezeichnet. Der Vergleich der Gln. (2) und (3) ergibt

$$\sigma_s = \sigma_{s_0} - \pi. \quad (4)$$

Die Existenz einer grenzflächenenergetischen Zustandsgleichung³ bedingt in dem hier betrachteten Fall eines Festkörpers niedriger Energie die Konstanz einer festkörperspezifischen Energiegröße. Würden wir σ_s durch die Differenz $\sigma_{s_0} - \pi$ ersetzen, so müßte wegen der definitionsgemäßen Konstanz von σ_{s_0} auch der Gleichgewichtsspreitungsdruck π konstant und damit insbesondere unabhängig von der Flüssigkeitsoberflächenspannung sein. Dies ist aber nur denkbar, wenn π in Übereinstimmung mit den Vorstellungen ZISMANS⁵, GOODES⁶ und FOWKES⁷ praktisch gleich null ist. Andererseits stellt sich die interessante Frage, ob die tatsächlich vorhandene Streuung einzelner σ_s -Werte in Tab. 1 möglicherweise — ganz oder teilweise — auf endliche Werte des Gleichgewichtsspreitungsdruckes zurückzuführen⁸ ist. Schließlich dürfte auch der Umstand, daß der Meßpunkt für Wasser in Abb. 1 recht genau auf der berechneten Kurve liegt und damit für dieses System der Gleichgewichtsspreitungsdruck sicherlich gleich Null ist, den Vorstellungen von PHILLIPS und RIDDIFORD⁹ entgegenkommen.

⁶ R. J. GOOD, Advances Chem. Ser. **43** (1964) 74.

⁷ F. M. FOWKES, J. Phys. Chem. **66** (1962) 382; Advances Chem. Ser. **43** (1964) 99.

⁸ A. W. NEUMANN und P.-J. SELL (in Vorbereitung).

⁹ M. C. PHILLIPS und A. C. RIDDIFORD, Nature [London] **205** (1965) 1005.

Velocity of Sound in Dilute Electrolyte Solutions*

By

M. V. KAULGUD

Institut für Technische Akustik der Technischen Universität Berlin

With 6 figures

(Received June 26, 1965)

Zusammenfassung

Es werden mit Hilfe eines Phasenvergleichsinterferometers die Schallgeschwindigkeitsänderungen ($U - U_0$) als Funktion der Konzentration in den wässrigen Lösungen der folgenden zehn Elektrolyte gemessen: $NaCl$, KCl , $NaBr$, KBr , NaI , KI , $MgCl_2$, $SrCl_2$, Na_2SO_4 und $MgSO_4$. Untersucht wurde der Konzentrationsbereich 0 — 0,0625M bei 25°C und einer Frequenz 4,04 MHz. Die kleinen Schallgeschwindigkeitsänderungen ΔU , verursacht durch kleine Konzentrationsänderungen, werden praktisch trägeheitslos angezeigt und gemessen. Sie addieren sich bei progressiver Steigerung der Konzentration. Um die Aussagen der DEBYE-HÜCKELSchen Elektrolyttheorie hinsichtlich der Schallgeschwindigkeit zu prüfen, werden die Meßergebnisse in der Form $\Delta U/c = f(\sqrt{c})$ aufgetragen. Entgegen den Erwartungen der Theorie weisen diese Geraden keine gemeinsame Neigung für Elektrolyte gleichen Typs auf.

Die Extrapolation dieser Geraden auf die Konzentration Null ermöglicht die Berechnung der partiellen molaren Kompressibilität K_2^o bei unendlicher Verdünnung. Aus diesen Werten und unter Zuhilfenahme der Beziehung von WADA et. al. werden die Hydratationszahlen n_H der Elektrolyte berechnet und mit jenen verglichen, die aus den Kompressibilitätsmessungen bei höheren Konzentrationen berechnet worden sind. Die aus der vorliegenden Arbeit hervorgegangenen Werte liegen den primären Hydratationszahlen am nächsten und sind ferner in besserer Übereinstimmung mit den von ROBINSON und STOKES empirisch ermittelten Werten. Diese sind zur befriedigenden Darstellung der experimentellen Aktivitätskoeffizienten erforderlich.

Summary

Measurement are carried out of the changes of sound velocity ($U - U_0$) as a function of concentration in aqueous solutions of the following ten electrolytes with the help of a Phase-comparison-interferometer: $NaCl$, KCl , $NaBr$, KBr , NaI , KI , $MgCl_2$, $SrCl_2$, Na_2SO_4 and $MgSO_4$. The range of concentration investi-

* Presented at the 5th International Congress on Acoustics held in Liège (Belgium) in September 1965.

gated is 0—0.0625M. The temperature was 25°C and the frequency 4.04 Mc/s. Small changes of velocity ΔU , resulting from small changes of concentration are indicated and measured practically instantaneously and are moreover put together additively during a gradual and continuous change in concentration. The results of these measurements are used to test the limiting law of DEBYE and HÜCKEL as applied to the sound velocity by plotting $\Delta U/c$ against \sqrt{c} . Contrary to the expectations of the theory such plots do not exhibit common slopes for electrolytes of the same valence type.

By extrapolating the above plots to zero concentration values of \bar{K}_2° , the standard partial molar compressibility, could be calculated. From \bar{K}_2° and using the relation of WADA et al. the hydration numbers n_H are calculated and compared with values derived from compressibility measurements in more concentrated solutions. Values of n_H obtained in this work represent more truly the primary hydration numbers and are in better agreement with the empirical values derived by ROBINSON and STOKES to fit the experimental activity coefficient values.

1. Introduction

The measurement of velocity of sound as a function of concentration in aqueous solutions of electrolytes has been the subject of a number of investigations¹⁻⁷.

In accounting for the concentration dependence of the apparent molar compressibility (derived from sound velocity and density) or of velocity itself the interionic attraction theory has been found to be useful^{2,8,9}. For solutions of single salts the DEBYE-HÜCKEL limiting law evaluates the partial molar free energy $\bar{G}_2 = \left(\frac{\partial G}{\partial n_2}\right)_{T,P}$ of the solute at a very low salt concentration. Partial differentiation of \bar{G}_2 with respect to pressure, $\left(\frac{\partial \bar{G}_2}{\partial P}\right)_T$ gives the relationship for the concentration dependence of the partial molar volume \bar{V}_2 and the second derivative $\left(\frac{\partial^2 \bar{G}_2}{\partial P^2}\right)_T$ a relation for the concentration dependence for the partial molar compressibility \bar{K}_2 thus:

$$\bar{V}_2 - \bar{V}_2^\circ = \sigma_V \cdot c^{1/2} \quad (1)$$

$$\bar{K}_2 - \bar{K}_2^\circ = \sigma_K \cdot c^{1/2}. \quad (2)$$

¹ E. FREYER, J. Amer. chem. Soc. **53** (1931) 1313.

² CH. BACHEM, Z. Physik. **101** (1936) 541.

³ P. PROSOROV, J. physic. Chem. USSR **14** (1940) 384.

⁴ Y. WADA, et al., J. appl. Physics, Japan **17** (1948) 257.

⁵ A. WEISSLER and A. DEL GROSSO, J. acoust. Soc. America **23** (1951) 219.

⁶ B. LUNDEN, Z. physik. Chem., Abt. A **192** (1943) 345.

⁷ K. S. RAO and B. R. RAO, J. Sci. Ind. Res. India, B **17** (1958) 444.

⁸ F. T. GUCKER, Chem. Reviews **13** (1933) 111.

⁹ S. BARNARTT, J. chem. Physics **20** (1952) 278.

For the apparent molar volume Φ_{V_2} and compressibility Φ_{K_2} , which can be obtained from the experimental results more easily one gets similar relations:

$$\Phi_{V_2} - \Phi_{V_2}^{\circ} = \frac{2}{3} \sigma_V \cdot c^{1/2} = S_V \cdot c^{1/2}, \quad (3)$$

$$\Phi_{K_2} - \Phi_{K_2}^{\circ} = \frac{2}{3} \sigma_K \cdot c^{1/2} = S_K \cdot c^{1/2}. \quad (4)$$

$\Phi_{V_2}^{\circ}$ and $\Phi_{K_2}^{\circ}$ are respectively apparent molar volume and compressibility of the solute at infinite dilution; they are characteristics of the dissolved electrolyte. Equations (1) to (4) were first derived from the DEBYE-HÜCKEL theory by GUCKER⁸ and later by BACHEM². The constants S_V and S_K are given by:

$$S_V = \frac{2}{3} \cdot \frac{A}{2} \cdot \frac{(\sum \nu_i z_i^2)^{3/2}}{D^{3/2} T^{1/2}} \cdot \left(\frac{3}{D} \cdot \frac{\partial D}{\partial P} - \beta \right) \quad (5a)$$

$$S_K = \frac{2}{3} \cdot \frac{A}{4} \cdot \frac{(\sum \nu_i z_i^2)^{3/2}}{D^{3/2} T^{1/2}} \cdot \left\{ \beta^2 + 2 \frac{\partial \beta}{\partial P} - 6 \frac{\beta}{D} \cdot \frac{\partial D}{\partial P} + 15 \left(\frac{1}{D} \frac{\partial D}{\partial P} \right)^2 - \frac{6}{D} \cdot \frac{\partial^2 D}{\partial P^2} \right\}, \quad (5b)$$

where

$$A = \left(\frac{\pi e^6 N^3}{1000 k} \right)^{1/2}.$$

e is the electronic charge, N the AVOGADRO's number, k the BOLTZMANN constant, T the absolute temperature, D and β the dielectric constant and the compressibility of the solvent respectively. ν_i is the number of ions of the i th species per molecule; z_i the valency of the ions. It follows from the limiting law that apparent molar properties of the solute should be linear functions of the square root of salt-concentration with common slopes for electrolytes of the same valence type.

By combining eq. (3) and (4) together one can express the compressibility of the solution as a function of the concentration:

$$\beta_T = \beta_{0T} + A_\beta c + B_\beta c^{3/2}, \quad (6)$$

where

$$1000A_\beta = (\Phi_{K_2}^{\circ} - \beta_{0T} \Phi_{V_2}^{\circ})$$

and

$$1000B_\beta = (S_K - \beta_{0T} S_V).$$

Plots of $\frac{\beta_T - \beta_{0T}}{c}$ against $1/c$ should thus yield straight lines with the same slope B_β for electrolytes of the same valence type.

Equations (6) and (4) refer only to isothermal compressibility β_T and apparent molar isothermal compressibility respectively. Determination of β_T from piezometric methods do not yield sufficiently accurate results. From the adiabatic compressibility β_S calculated from sound velocity and density using

$$\beta_S = \frac{1}{U^2 \cdot d} \quad (7)$$

one must calculate the corresponding isothermal property. In order to do this one must know the concentration dependence of the difference δ between β_T and β_S which for pure water is given by:

$$\beta_{0T} - \beta_{0S} = \frac{\alpha_0^{-2} T}{C_p \cdot d_0} = \delta_0. \quad (8)$$

The variation of δ_0 with concentration has been neglected in the attempts^{2,4,8} made in explaining the experimentally determined adiabatic compressibility or the apparent molar adiabatic compressibility derived therefrom. In order to make this correction one must know the dependence on concentration of the coefficient of cubical expansion α and of the specific heat per cc. of the solution $C_p \cdot d = \sigma$. Both of these properties can be adequately represented by means of equations of the type (6) with similar coefficients A_α , B_α , A_σ and B_σ . One can hence write¹⁰:

$$\delta = \delta_0 + A_\delta c + B_\delta c^{3/2} \quad (9)$$

with
$$A_\delta = \delta_0 \left(\frac{2A_\alpha}{\alpha_0} - \frac{A_\sigma}{\sigma_0} \right) \quad (9a)$$

and
$$B_\delta = \delta_0 \left(\frac{2B_\alpha}{\alpha_0} - \frac{B_\sigma}{\sigma_0} \right). \quad (9b)$$

Instead of calculating compressibility using eq. (7) one can very well study the concentration dependence of sound velocity itself from the point of view of the limiting law, avoiding thereby the necessity of measuring both velocity and density simultaneously. Combining eqs. (6), (7), (8) and (9) one gets an infinite series expression for sound

¹⁰ H. S. HARNED and B. B. OWEN, Physical Chemistry of Electrolyte Solutions, Reinhold, New-York 1958.

velocity U as a function of concentration whose first three terms are similar to those of the other equations, thus:

$$U = U_0 + A_U c + B_U c^{3/2}, \quad (10)$$

where

$$\begin{aligned} A_U &= \frac{U_0}{2} \left(\frac{A_\delta - A_\beta}{\beta_{0s}} - \frac{A_d}{d_0} \right) \\ &= \frac{U_0}{2000} \left(\frac{10^3 \cdot A_\delta}{\beta_{0s}} - \frac{\Phi_{K_2}^\circ}{\beta_{0s}} + 2\Phi_{V_2}^\circ - \frac{M_2}{d_0} \right); \end{aligned}$$

M_2 = Molecular weight of the solute

$$\text{and } B_U = \frac{U_0}{2} \left(\frac{B_\delta - B_\beta}{\beta_{0s}} - \frac{B_d}{d_0} \right) = \frac{U_0}{2000} \left(\frac{B_\delta \cdot 10^3}{\beta_{0s}} - \frac{S_K}{\beta_{0s}} + 2S_V \right).$$

Equation (10) was first derived by BARNARTT⁹. Owing to the neglect of δ_0 and its' concentration dependence the constants A_U and B_U of his equation did not contain the A_δ and B_δ terms respectively. This was pointed out by OWEN and SIMONS¹¹, who with the help of sound velocity measurements in dilute solutions evaluated the partial molar isothermal compressibility at zero concentration K_2° and showed that the neglect of A_δ can cause an error of 7.5% in its' numerical value.

Considering eq. (10) from the point of view of the limiting law one would expect, in analogy with the compressibility plots, linear plots for $(\frac{U - U_0}{c})$ against \sqrt{c} with slopes B_U determined only by the type of the electrolyte. Since B_U contains three terms S_V , S_K and B_δ (see above), its' constancy in a series of electrolytes of the same type will depend upon whether these in turn obey the limiting law too. A summary of the evaluation of S_V by means of density determinations has been given by HARNED and OWEN (loc. cit.). According to that it exhibits individualities in concentrated solutions. Accurate differential float measurements at low concentrations however show a definite tendency towards a common limiting slope in the case of some 1-1 and 1-2 electrolytes. As regards S_K , all the experimental evaluations with the help of the adiabatic compressibility have failed to show a trend towards a common slope; this might be due to the fact that the measurements of compressibilities were generally made in solutions more concentrated than 0.1 molar. Since the determinations themselves aimed at testing the limiting law, these values cannot be used

¹¹ B. B. OWEN and H. L. SIMONS, J. physic. Chem. **61** (1957) 479.

as starting points in testing eq. (10). One is hence left with the rather unsatisfactory choice of evaluating the terms in the brackets of eq. (5b) in order to determine S_K . Values of S_K as well as S_V at different temperatures have been tabulated by HARNED and OWEN (loc. cit., p. 173). In order to estimate B_δ one can use eq. (9b) and the fact that

$$B_\sigma = S_{cp} - \sigma_0 \cdot S_V, \quad (11)$$

where S_{cp} is the slope of the plots of the apparent molar specific heat against square root of the concentration. Values of S_{cp} and B_α for some electrolytes are given in¹⁰. In Table 1 below are given the results of calculation of B_U and its' three components in the case of $NaCl$, KCl and Na_2SO_4 .

Table 1

Electrolyte	$B_\sigma \cdot 10^3$	$B_\alpha \cdot 10^4$	$B_\delta \cdot 10^7$	$S_K \cdot 10^3$	S_V	$\left[-\frac{S_K}{\beta_{os}} + 2S_V \right]$	$\frac{10^3 B_\delta}{\beta_{os}}$
$NaCl$	19.46	-0.216	-0.881	1	2.53	-17.3	≈ -2
KCl	14.49	-0.226	-0.896	1	2.53	-17.3	≈ -2
Na_2SO_4	63.9	-0.966	-3.83	5.2	13.15	-89.8	-8.6

$$\alpha_0 \cdot 10^4 = 2.55; \quad \beta_{os} \cdot 10^6 = 44.76 \text{ bar}^{-1}; \quad \sigma_0 = 0.9947 \text{ cal/cc}$$

As can be seen from the Table the term $\frac{10^3 B_\delta}{\beta_{os}}$ amounts to about 12% of $\left(\frac{S_K}{\beta_{os}} - 2S_V \right)$ in $NaCl$ and KCl and to about 10% in Na_2SO_4 . Thus the percentage contribution of B_δ term to the total B_U value is not characteristic of the type of the electrolyte. Moreover the theoretical value of S_K , the largest term of B_U cannot at present be estimated to an accuracy of even 10%. For this reason it is advisable only to ascertain whether electrolytes of the same valence type in sufficiently dilute solutions share a common slope rather than putting too much weight on the agreement between the theoretical and the experimental values. Before describing our measurements a brief resumé of the previous experimental work on this subject shall be presented.

2. Previous Experimental Work

GUCKER⁸ who first derived eq. (4) from the limiting law and tested it with the help of compressibility data obtained piezometrically (accuracy 0.1 to 0.2%) found it obeyed qualitatively by a number of electrolytes up to very high concentrations. BARNARTT⁹ used sound

velocity data of FREYER¹ and WEISSLER et al.⁵ above 0.1 molar salt concentration (accuracy 0.1%) to test eq. (10). He too obtained straight lines for the plots of $\left(\frac{U - U_0}{c}\right)$ against \sqrt{c} . The slopes were not the same for 1-1 electrolytes; moreover *NaI* and *KI* showed even a pronounced positive slope whereas the theory demands a negative slope. Measurements of velocity of sound by other authors^{3,4,7} are generally carried out in solutions more concentrated than 0.1 molar and do not therefore come into consideration for testing the limiting law. BACHEM² has first pointed out the necessity of extending the measurements to still lower concentrations and has carried out measurements up to 0.03 molar by the method of secondary interferences (rel. acc. $5 \cdot 10^{-5}$). His plots of apparent molar compressibility (calculated using density data from the literature) could show only qualitative agreement with the theory. Moreover the slopes were not the same for electrolytes of the same type. Measurements of BACHEM², LUNDEN⁶, BARTHEL and NOLLE¹² and SETTE et al.¹³ though carried out in dilute solutions, the number of points below 0.1 are too few and the errors become so large that an exact determination of the slope is not possible. It is thus necessary to obtain a number of more accurate experimental points below 0.1 molar in order to test the limiting law adequately.

Recently OWEN and SIMONS¹¹ and OWEN and KRONICK¹⁴ have done precise velocity measurements at low concentrations (0—0.06 molar) in solutions of *NaCl*, *KCl*, *NaBr* and *KBr*. Before describing their measurements we wish to illustrate with the help of a typical result in *NaCl* solutions (to be presented later in this work) the accuracy demanded in the measurement of sound velocity in order to determine B_U reliably.

The constants A_U and B_U for *NaCl* turn out to be 64 and -9.6 respectively, so that:

$$\Delta U = U - U_0 = 64c - 9.6c^{3/2}. \quad (12)$$

In order to estimate the contribution of the second term on the right hand side of eq. (12) to ΔU we give below in Table 2 values at different concentrations of $64c$, $9.6c^{3/2}$ as also the ratio of the two as a first approximation.

¹² R. BARTHEL and A. NOLLE, J. acoust. Soc. America **26** (1954) 227.

¹³ A. BARONE, F. FANTI, and D. SETTE, Proc. III. Int. Congr. Acous., Stuttgart (1959), p. 456.

¹⁴ B. B. OWEN and P. L. KRONICK, J. physic. Chem. **65** (1961) 84.

Table 2

c molarity	$64c$	$9.6c^{3/2}$	$\left(\frac{9 \cdot 6c}{64c}^{3/2} \times 100 \right)$
1×10^{-4}	6.4×10^{-3}	9.6×10^{-6}	0.15
2.5×10^{-3}	1.6×10^{-1}	1.2×10^{-3}	0.75
1×10^{-2}	6.4×10^{-1}	9.6×10^{-3}	1.5
2.25×10^{-2}	1.44	3.3×10^{-2}	2.3
6.25×10^{-2}	4.0	1.2×10^{-1}	3.0

The magnitude of $9.6c^{3/2}$ is less than 1% of the whole (ΔU) below $c = 2.5 \times 10^{-3}$ molar, reaching a value of nearly 3% at the concentration of 6.25×10^{-2} molar. The best interferometric methods measure the absolute velocity U with an accuracy of $\pm 0.01\%$; this means for a difference in velocity $\Delta U = (U - U_0)$ of ca. 4 to 5 m/s an accuracy of only 6 to 7%. Below 0.01 molar ΔU is of the order of 50 cm/s and must be determined to better than 0.1% that is to an accuracy of 0.5 mm/s in order to calculate B_U reliably. Between 0.01 and 0.06 molar, where $\Delta U \approx 3$ to 4 m/s an accuracy of about 1% in determining it should suffice. In those cases where the relative magnitude of B_U with respect to A_U is greater than in $NaCl$ (eq. 12) the determination of B_U with the same accuracy in measuring ΔU becomes more reliable. OWEN and coworkers (loc. cit.) achieve an accuracy of ± 2 cm/s in measuring absolute velocity (which means about 1% when $\Delta U \approx 4$ m/s). By taking the differences $(U - U_0)$ they have fitted their results in eq. (10) by the method of least squares. Their results for KCl are given in Table 3.

Table 3

Run	U_0	A_U	B_U
1	1496.824	57.02	-3.73
2	1496.696	58.50	-9.06
3	1496.784	57.57	-8.52
4	1496.743	55.46	-0.85

The values of B_U show a considerable scatter. This is due to the fact that they have used measurements at concentrations below 0.01 molar too for their analysis, which according to the example shown above (cf. Table 2) are not quite trustworthy in determining B_U reliably. Their procedure is nevertheless beyond objection, since they only aimed at determining A_U . Their results are not available as

tables or curves but only as equations, which cannot be subjected to the analysis aimed at in the present work. The timeconsuming method of obtaining the differences ($U - U_0$) from individual measurements and the uncertainty of having to do with U_0 values which show variation in different runs can be avoided if one measures the differences (ΔU) directly.

3. Measurements with the Phase-Comparison Interferometer

A phase-comparison interferometer suited to measure small changes in the velocity of sound with an accuracy of a few mm/s has been developed by SCHAAFFS and KALWEIT^{15,16}. A detailed report on the

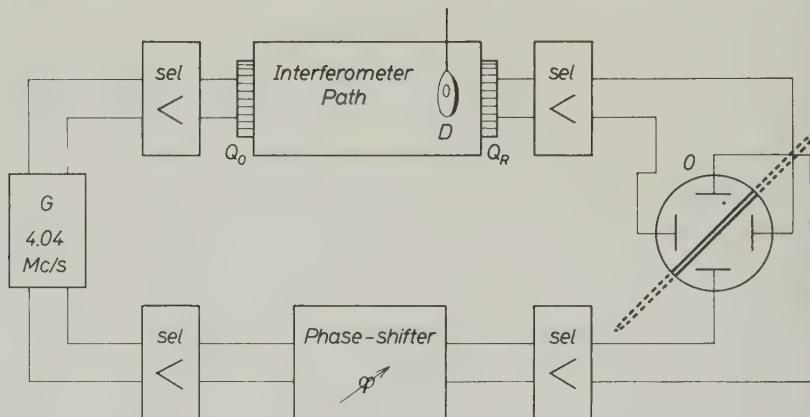


Fig. 1. Block-diagram of the Phase-comparison interferometer

use of this interferometer in order to measure ΔU as a function of concentration has been published¹⁷. Only a short account shall therefore be given here.

The r.f. voltage from the 4.04 Mc/s generator G (Fig. 1) is applied through two separate channels to the cathode-ray oscilloscope O where they give rise to a LISSAJOUSS figure. The interferometer path enclosed between the oscillator Q_0 and the receiver Q_R forms the first channel and the other is a calibrated phase-shifter. When the phases of the two r.f. voltages are equal the ellipse degenerates into a straight line

¹⁵ W. SCHAAFFS and C. KALWEIT, Acustica **10** (1960) 385.

¹⁶ W. SCHAAFFS, Molekularakustik, Springer, Berlin-Göttingen-Heidelberg 1963, p. 84.

¹⁷ M. V. KAULGUD, Acustica **15** (1965) 377.

(Fig. 2a). A small change of the sound velocity in the liquid contained in the interferometer path causes a corresponding phase delay for the sound waves received by Q_R , resulting in the splitting of the straight line into two as in Fig. 2b. This splitting up is compensated by means of the phase-shifter so as to reproduce the original condition (Fig. 2a). The change of velocity ΔU can then be calculated by using the relation:

$$\Delta U = \frac{U_0^2}{2\pi\nu \cdot l} \cdot \left(\frac{\Delta\varphi}{57.3} \right) \quad (13)$$

U_0 is the velocity in the liquid (water), ν the frequency, l the length of the interferometer path and $\Delta\varphi$ the phase-shift in degrees. This equation has been derived under the assumption of plane travelling

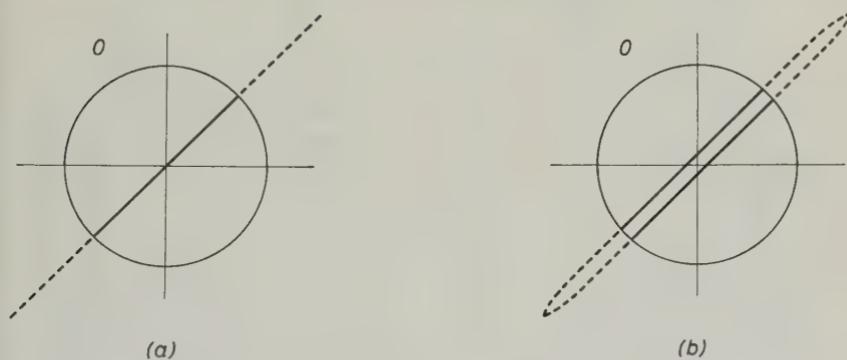


Fig. 2. Indication of the phase difference, caused due to a change in velocity, on the Oscilloscope-screen

waves between Q_0 and Q_R ¹⁵. The method of achieving this condition by means of a diaphragm D (with a circular hole at its centre) placed at an inclination to the axis $Q_0 - Q_R$, as well as the method of checking it has been described elsewhere¹⁷.

Fig. 3 shows the construction of the interferometer path. Electrolyte solutions of increasing concentrations were prepared *in situ* by delivering gradually known volume of stock solution (1 M) from the microburette M to a volume of 300 cc distilled water contained in the specially constructed plexiglas container Ge having two sound transparent windows W . The concentrations were calculated from the volume added and the known concentration of the stock solution. The temperature was maintained at $25 \pm 0.02^\circ\text{C}$ by circulating

thermostated water through the copper coils *C*. Small changes of temperature during measurement caused due to the addition of solution (which has generally a slightly different temperature) were read on a BECKMANN thermometer *B* and corrected for while calculating the results. As against all the interferometric methods, small changes of velocity ΔU are measured practically instantaneously (as $\Delta\varphi$) after the addition of the solution. Moreover these changes can

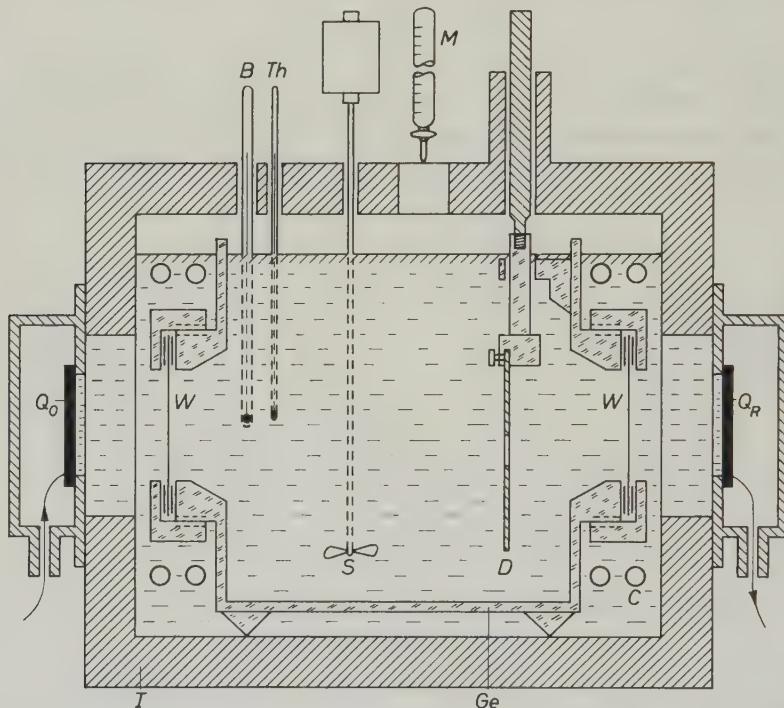


Fig. 3. Construction of the Interferometer-path. *I* Nickel plated iron bracket; *Ge* Plexiglas container; *W* Sound transparent windows, Polyethylene, 20 μ m; *D* Metal diaphragm with circular hole, 6 mm \varnothing ; *S* Stirrer; *C* Copper coils to circulate thermostated water; *Q_o* and *Q_R* Oscillating and receiving transducer respectively (Quartz: Freq. 4.04 Mc/s); *B* BECKMANN thermometer

be additively put together during the progressive addition of solution to yield simultaneously ΔU as a function of concentration. The lengthy and time-consuming method of averaging a large number of half-wavelengths is thus unnecessary. The overall accuracy in measuring ΔU was better than 1.5%¹⁷.

4. Results and Diskussions

In Fig. 4 and 5 are plotted the results obtained for the following ten electrolytes*: $NaCl$, KCl , $NaBr$, KBr , NaI , KI , $MgCl_2$, $SrCl_2$, Na_2SO_4 and $MgSO_4$ in the form of $\Delta U = (U - U_0)$ in m/s against concentration c in molarity, in the range 0 to 0.0625 M (except Na_2SO_4 and $MgSO_4$ in which cases the results have been obtained up to 0.045 M). The points represent the average of four runs in the case of $NaCl$ and KCl , three in the case of NaI and two each in the rest.

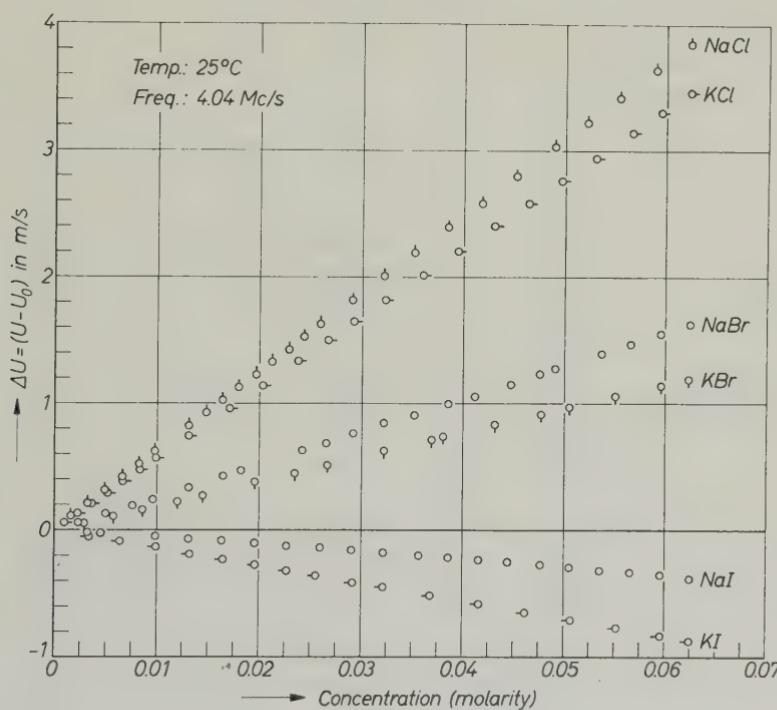


Fig. 4. $\Delta U = (U - U_0)$ in m/s against concentration c in mol/lit for $NaCl$, KCl , $NaBr$, KBr , NaI , and KI

In Fig. 6 are plotted the functions $\frac{\Delta U}{c}$ against the square root of concentration (eq. 10) for all the electrolytes. The theoretical slopes (neglecting B_δ term) calculated from the numerical compilation in the book of HARNED and OWEN (loc. cit., p. 173) are also indicated. It is evident from Fig. 6 that the errors in the $\frac{\Delta U}{c}$ values increase

* The salts used were analytical grade.

very much below concentrations of about 0.01 M. The first few points were hence discarded in calculating the experimental slopes (cf. Table 2). The fitting of the values of $\frac{\Delta U}{c}$ and \sqrt{c} into a straight line by the method of least square yielded simultaneously values of A_U and B_U . Results of this calculation have been collected in Table 4.

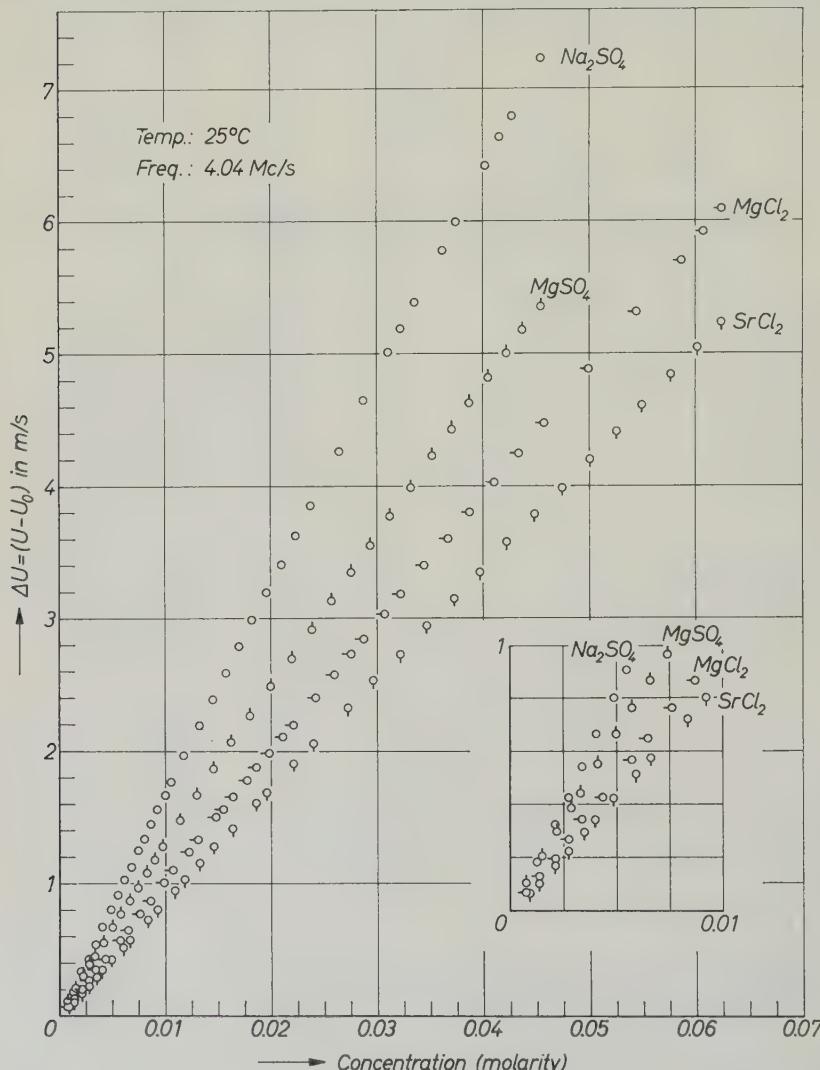


Fig. 5. $\Delta U = (U - U_0)$ in m/s against concentration c in mol/lit for SrCl_2 , MgCl_2 , Na_2SO_4 , and MgSO_4

In the case of $NaBr$, KI and NaI the values of A_U were obtained by graphical extrapolation. For the sake of comparison numerical values of the theoretical slopes have also been given in Table 4 (column 4).

Comparison of theoretical and experimental slopes for 1-1 and 1-2 electrolytes show that the latter are in general smaller. This is not surprising in view of the uncertainty in the value of S_K (cf. Section 1). More striking however is the fact that electrolytes of the same valence

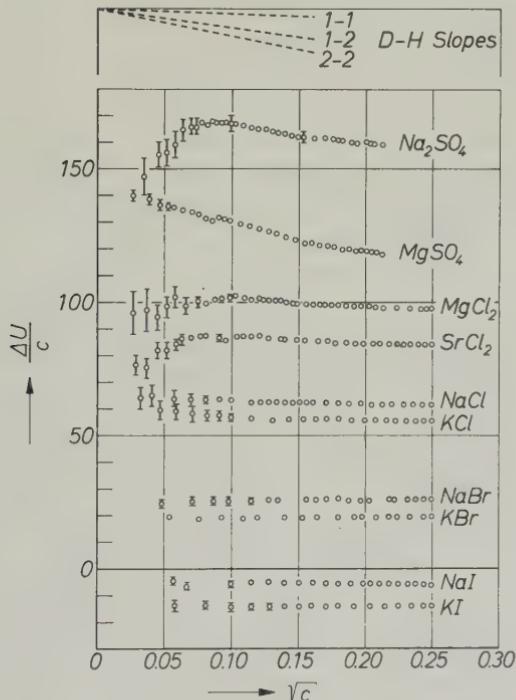


Fig. 6. $\Delta U/c$ in (m lit/s mol) for all the electrolytes in Figs. 4 and 5 against square root of concentration. Vertical lines indicate the maximum error

type do not share a common slope. In the case of bromides and iodides of sodium and potassium the exact calculation of B_U is difficult owing to the small values of ΔU . The fact alone that their chlorides have a common slope is not sufficient to confirm the limiting law, as similar results were obtained by BACHEM and GUCKER too (loc. cit.). The situation is quite different in the case of $MgCl_2$, $SrCl_2$, and Na_2SO_4 where the last, a 1-2 electrolyte shows a considerably larger negative slope than the two 2-1 salts. In the case of these three electrolytes

Table 4. Temp. $25^{\circ}C$

Electrolyte	A_v	B_v (exptl.)	B_v (theor.)	$A_\delta \cdot 10^7$	$-\bar{K}_2^\circ \cdot 10^4$ (this work)	$-\bar{K}_2^\circ \cdot 10^4$ (Lit.)	Hydration Numbers n_H	
							(this work)	(Lit.)
$NaCl$	64	- 9.6	3.44 ⁺	46.25	46.65 ⁺	5.7	7 ^x	3.5
KCl	57.8	- 9.9	3.11 ⁺	41.0	40.72 ⁺	5.0	7 ^x	1.9
$NaBr$	25	+ ve	4.60 ⁺	35.4	37.70 ⁺	4.3	6-7 ^x	4.2
KBr	19.1	+ 0.5	13	3.81 ⁺	30.6	31.86 ⁺	3.8	6-7 ^x
NaI	- 4	- ve	5.1	28.2	-	3.4	6-7 ^x	2.1
KI	- 13.5	small - ve	4.37	21.2	-	2.6	6-7 ^x	5.5
$MgCl_2$	104.3	- 29	2.43	88.8*	-	11	16-17 ^x	2.5
$SrCl_2$	88.7	- 19	4.47	103.5*	-	13	-	13.7
Na_2SO_4	171.3	- 56	8.29	147.5	145 ^a	18	19 ^c	10.7
$MgSO_4$	142	- 117	5.25	138.9*	121.7 ^a	17	15.8 ^c	-
					124.7 ^b			

* Tentative values. — + OWEN and KRONICK, Ref.¹⁴. — a G. W. MARKS, J. acoust. Soc. America **31** (1959) 936. — b CH. BACHEM, Ref. 2. — c G. W. MARKS, J. acoust. Soc. America **32** (1960) 400. — x Taken from ROBINSON and STOKES, Ref.¹⁸, p. 61. — # Values giving best fit to the experimental activity coefficients, Ref.¹⁸

¹⁸ R. A. ROBINSON and R. H. STOKES, Electrolyte Solutions, Butterworth, 1955, p. 247.

the calculation of B_U is more reliable than in the 1-1 electrolytes owing to its greater magnitude and to greater ΔU values. Though admittedly, the concentration region 0.01 to 0.06 M must still be regarded as rather concentrated for the validity of the limiting law in these salts of higher valence type the differences in their B_U values are too large to expect convergence towards a common slope in more dilute solutions. The apparently better agreement in the case of $MgSO_4$ cannot be generalized before measurements in the other 2-2 electrolytes in this concentration region are available. It can thus be summarized that electrolyte solutions, even at low concentrations do not tend to obey the limiting law as applied to the sound velocity. The difficulty lies formally in the fact that in accounting properties like sound velocity or compressibility (which are functions of the second differential of the free energy change with respect to pressure) on the basis of the limiting law the assumptions and simplifications made in its derivation are magnified to such an extent that a quantitative agreement is almost impossible.

The discrepancies in theory and experiment found in this work together with others found long ago by GUCKER¹⁹ and GUCKER and RUBIN²⁰ in properties like apparent molal expansibility and apparent molal heat capacity respectively, lends additional support to the conviction that properties of electrolyte solutions even at high dilutions are governed not only by the charge on the ions but among others also by its size and the details of its interaction with the surrounding solvent molecules. The extension of the limiting law to apparent molar properties by including the a -parameter derived from activity coefficient data (HARNED and OWEN loc. cit. p. 390) has the disadvantage of not giving a clear picture besides becoming mathematically too much involved.

5. Calculation of the standard partial molal compressibility \bar{K}_2° and the primary hydration numbers

From the constant A_U of eq. (10) one can readily calculate the partial molal isothermal compressibility at infinite dilution \bar{K}_2° for the electrolytes investigated in this work by means of the following equation which follows from eq. (10) (Ref. 10, p. 388, see also Ref. 11):

$$\bar{K}_2^\circ = 1000 A_\delta + \delta_0 \Phi_{V_2}^\circ + \left(2\Phi_{V_2}^\circ - \frac{M_2}{d_0} - \frac{2000 A_U}{U_0} \right) \cdot \beta_{0S}. \quad (14)$$

¹⁹ F. T. GUCKER, J. Amer. chem. Soc. **56** (1934) 1017.

²⁰ F. T. GUCKER and T. R. RUBIN, J. Amer. chem. Soc. **57** (1935) 78.

In order to calculate A_δ one must know the coefficients A_α and A_σ (eq. 9a). The latter can be written as:

$$1000 \cdot A_\sigma = \Phi_{Cp}^\circ - \sigma_0 \Phi_{V_s}^\circ. \quad (15)$$

Values of A_δ for $NaCl$, KCl , $NaBr$ and KBr were taken from the work of OWEN and KRONICK¹⁴. A_δ for Na_2SO_4 was calculated from A_α and Φ_{Cp}° values taken from the book of HARNED and OWEN. Values of A_α for the rest of the electrolytes — NaI , KI , $MgCl_2$, $SrCl_2$ and $MgSO_4$ — were secured by plotting $\frac{(\alpha - \alpha_0)}{c}$ against \sqrt{c} and drawing best straight lines through the points. The coefficients of cubical expansion α at different concentrations were computed from the density data given in the International Critical Tables by the simplified least square method described by GUCKER and BRENNEN²¹. Φ_{Cp}° for $SrCl_2$ was — 62 calories/degree according to the estimation from the rather scanty data on the specific heats in the Int. Crit. Tables. The estimation of \bar{K}_2° in this case must hence be regarded as tentative. The same is true also of $MgCl_2$ and $MgSO_4$ in which cases values of Φ_{Cp}° had to be obtained indirectly as follows: Φ_{Cp}° for $MgCl_2$ was first obtained by analyzing the specific heat data in the critical Tables (Vol II, p. 328). The extrapolation of the apparent molar sp. heat to zero concentration had to be done from values in concentrated solutions owing to a large scatter of the points at low concentrations. From the value of $\Phi_{Cp}^\circ = -50$ cal/degree thus obtained for $MgCl_2$, $\Phi_{Cp}^\circ = -50$ cal/deg for Na_2SO_4 (HARNED and OWEN ref. 10) and the using the law of additivity with $\Phi_{Cp}^\circ(Na^+) = -9.3$ cal/deg²² and $\Phi_{Cp}^\circ(Cl^-) = -14.5$ cal/deg²² it was estimated that $\Phi_{Cp}^\circ(MgSO_4) = -52.5$ cal/deg. Values of \bar{K}_2° for $MgCl_2$, $SrCl_2$ and $MgSO_4$ are therefore marked with an asterisk to indicate this uncertainty (Table 4, column 6). For the sake of comparison literature values have been given in column 7 of Table 4. The agreement between our values and those of OWEN and coworkers for the chlorides and bromides of sodium and potassium can be regarded as satisfactory. Literature values for Na_2SO_4 and $MgSO_4$, which could be obtained only by extrapolating adiabatic values in solutions more concentrated than in this work, were corrected by adding the expression $(\delta_0 \Phi_{V_s}^\circ + 1000 A_\delta)$ to the values of $(\Phi_{K_2}^\circ)_s$ in order to convert them into isothermal values. The disagreement in the case of $MgSO_4$ is rather large. Since the \bar{K}_2° values

²¹ F. T. GUCKER and H. J. BRENNEN, J. Amer. chem. Soc. **54** (1932) 886.

²² F. D. ROSSINI, Bur. Standards J. Res. **7** (1931) 47.

in this work are obtained by extrapolating measurements in very dilute regions they must be considered as more reliable.

Extending the relation of WADA et al.⁴:

$$[\Phi_{K_i}^{\circ}]_s = -\beta_{0s} \cdot V \quad (16)$$

V = Volume of water in the hydration shell,

to the isothermal counterpart \bar{K}_2° of $(\Phi_{K_i}^{\circ})_s$ one can calculate the primary hydration number n_H of the electrolytes by using the relation:

$$n_H = -\frac{\bar{K}_2^{\circ}}{\beta_{0T}} \cdot \frac{1}{V_0}, \quad (17)$$

where V_0 is the molar volume of water and β_{0T} its isothermal compressibility. Values of n_H thus computed are given in column 8 of Table 4 and have been compared with those calculated from adiabatic compressibility measurements in more concentrated solutions (column 9). The latter are in general higher than our values. This can be due to the fact that measurements in concentrated solutions necessarily take into account a part of the secondary hydration too. In the last column are given those values of hydration numbers giving best fit to the experimental activity coefficients according to ROBINSON and STOKES¹⁸. It is noteworthy that our values, which represent more truly the primary hydration numbers, are in better agreement with these.

6. Acknowledgements

My sincere thanks are due to Prof. Dr. phil. SCHAAFFS for his keen interest and constant encouragement in carrying out this work, to Prof. Dr.-Ing. CREMER, Director of the institute, for offering me the laboratory facilities as also to my colleague Dr. Mrs. NUTSCH-KUHNKIES for many helpful suggestions.

It is a pleasure to acknowledge that this work was promoted by the fellowship and travel grants awarded by the Alexander-von-Humboldt Foundation. The author wishes to express his grateful thanks for the same.

Thermal Diffusion Column Shape Factors for Polyatomic Gases

By

A. YOUSSEF and M. M. HANNA

Atomic Energy Establishment, Cairo, Egypt, U.A.R.

With 4 figures

(Received June 25, 1965)

For a polyatomic gas, it is usually found that λ/T^m , η/T^m , D/T^{s+1} , and ϱT are temperature independent quantities. The thermal diffusion column shape factors are derived for a gas whose transport coefficients and density have these temperature dependences. The differential equation for the master function is obtained in this case, and a formal solution of the equation is worked out. The obtained expressions are examined experimentally using 1:1 mixtures of nitrogen and carbon dioxide at different values of T_2/T_1 . The experimental results are found to be in good agreement with the theory.

§ 1. Introduction

In a thermal diffusion column, the transport τ_1 of species 1 is given by¹

$$\tau_1 = H X_1 X_2 - (K_d + K_c) \frac{\partial X_1}{\partial z}, \quad (1)$$

where X stands for the molar concentration and the subscripts 1 and 2 refer to the molecular species; z is the height of any cross-section of the column from its lower end. H , K_c , and K_d are the column constants¹ depending on the nature of the gaseous mixture and the specifications of the column.

FURRY and JONES¹ gave the theory for the cylindrical columns filled with monatomic gases interacting according to the Maxwellian model. The case of rigid sphere molecules was treated by RAMAN and SAXENA². SAXENA and RAMAN³ developed the general theory of the cylindrical columns in case of gases which follow an arbitrary inverse-

¹ W. H. FURRY and R. C. JONES, Physic. Rev. **69** (1946) 459.

² S. RAMAN and S. C. SAXENA, J. chem. Physics **36** (1962) 3345.

³ S. C. SAXENA and S. RAMAN, Rev. Mod. Physics **34** (1962) 252.

power potential. Extensive numerical calculations were then carried out by CURTIS, WURSTNER and GROVE⁴.

Rigorously speaking, however, the theory given by SAXENA and RAMAN³ does not hold for polyatomic molecules because it is based on the assumption that the quantities

$$\frac{\lambda}{T^n}, \quad \frac{\eta}{T^n}, \quad \frac{D}{T^{n+1}}, \text{ and } \varrho T \quad (2)$$

are temperature independent³. Here λ , η , and D are the thermal conductivity, viscosity, and diffusion coefficient respectively; ϱ is the density and T is the absolute temperature. The exponent n is related to the force index v of the inverse-power model by the relation³

$$v = (2n + 3)/(2n - 1). \quad (3)$$

For polyatomic molecules, the quantities (η/λ) and $(\varrho D/\lambda)$ are no longer temperature independent, owing to the dependence of λ on the internal degrees of freedom⁵.

However, it may happen that, in limited temperature ranges, the transport coefficients of polyatomic gases or gas mixtures can be expressed in the form given by equation (2) but with different values of the exponent n . Therefore, it seems worthwhile to derive expressions for the column constants H , K_c and K_d in this case of the generalized inverse-power model. Since the algebra involved in deriving these expressions is essentially the same as that given by SAXENA and RAMAN³, it will not be repeated here, and only final formulae will be given.

§2. Expressions for the Column Constants

Assume that, for the gas investigated, the quantities

$$\frac{\lambda}{T^n}, \quad \frac{\eta}{T^m}, \quad \frac{D}{T^{s+1}}, \text{ and } \varrho T \quad (4)$$

are independent of temperature. Therefore, following the same steps carried out by SAXENA and RAMAN³, the following expressions for H , K_c , and K_d can be finally obtained:

$$H = \frac{2\pi g}{6!} \left\{ \frac{\alpha_T \varrho^2}{\eta} \right\}_1 \cdot t_1^{m-n} \cdot r_1^4 \cdot h'. \quad (5)$$

$$K_c = \frac{2\pi g^2}{9!} \left\{ \frac{\varrho^3}{\eta^2 D} \right\}_1 \cdot t_1^{2m+s-3n} \cdot r_1^8 \cdot k'_c. \quad (6)$$

$$K_d = 2\pi \{ \varrho D \}_1 t_1^{n-s} \cdot r_1^2 \cdot k'_d, \quad (7)$$

⁴ M. L. CURTIS, V. WURSTNER, and G. R. GROVE, (MLM — 1104) Mound Laboratory Report (1961).

⁵ J. O. HIRSCHFELDER, J. chem. Physics **26** (1957) 282.

where

$$h' = 6! t_1^{2+n} \exp\left(\frac{4t_1^{n+1}}{n+1}\right) \int_{t_1}^{t_2} \frac{\alpha_T}{(\alpha_T)_1} \cdot \frac{\gamma'}{t} \cdot dt. \quad (8)$$

$$k'_c = 9! t_1^{4+3n} \exp\left(\frac{8t_1^{n+1}}{n+1}\right) \int_{t_1}^{t_2} t^{n-s} \gamma'^2 dt. \quad (9)$$

$$k'_d = t_1^{-n} \exp\left(\frac{2t_1^{n+1}}{n+1}\right) \int_{t_1}^{t_2} t^{-(n-s)} t^{2n} \cdot \exp\left(\frac{-2t^{n+1}}{n+1}\right) dt. \quad (10)$$

The quantities in curly brackets in equations (5) to (7) are to be evaluated at the cold temperature T_1 .

The master function $\gamma'(t)$ that appears in equations (8) and (9) is a solution of the differential equation

$$\frac{d}{dt} \left\{ t^{-n} \exp\left(\frac{2t^{n+1}}{n+1}\right) \frac{d}{dt} \left[t^{m-n} \frac{d}{dt} \left(t^{1-n} \exp\left(\frac{2t^{n+1}}{n+1}\right) \frac{d\gamma'}{dt} \right) \right] \right\} = t^{-2} \quad (11)$$

with the boundary conditions

$$\gamma'(t_1) = \gamma'(t_2) = \left(\frac{d\gamma'}{dt}\right)_{t_1} = \left(\frac{d\gamma'}{dt}\right)_{t_2} = 0. \quad (12)$$

The defining relations for the dimensionless variable t and the dimensionless parameters t_1 and t_2 are

$$t = (\lambda/QT^n)^{1/(n+1)} T; \quad t_i = (\lambda/QT^n)^{1/(n+1)} T_i, \quad (i = 1, 2), \quad (13)$$

where T_1 and T_2 are the temperatures of the cold and hot cylinders whose radii are r_1 and r_2 , respectively, and $2\pi Q$ is the heat flow by conduction per unit length of the cylinders. The quantities t_1 and t_2 are then determined from

$$t_2/t_1 = T_2/T_1 \quad (14)$$

and

$$t_2^{n+1} - t_1^{n+1} = (n+1) \ln(r_1/r_2). \quad (15)$$

It is to be noticed that the differential equation (11) differs from that already solved by SAXENA and RAMAN³ in the inclusion of the term t^{m-n} . A formal solution of this new differential equation will be given below.

§3. The Formal Expression for the Master Function

A knowledge of the master function γ' is essential for the calculation of h' and k'_c . γ' is to be determined from the solution of the differential equation (11) with the boundary conditions of equation (12). Equation (11) can be solved in somewhat the same way adopted by FURRY and JONES¹ and SAXENA and RAMAN³.

Let Y be the particular integral of equation (11), and U, V, W , and L the four linearly independent integrals of the homogeneous equation

$$\frac{d}{dt} \left\{ t^{-n} \exp \left(\frac{2t^{n+1}}{n+1} \right) \frac{d}{dt} \left[t^{m-n} \frac{d}{dt} \left(t^{1-n} \exp \left(\frac{2t^{n+1}}{n+1} \right) \frac{dZ}{dt} \right) \right] \right\} = 0. \quad (16)$$

Since $Z = \text{constant}$ obviously satisfies equation (16), we may put $L = 1$, and γ' is then given by

$$\gamma' = Y + AU + BV + CW + D. \quad (17)$$

Applying the boundary conditions of equation (12), the four constants A, B, C , and D of equation (17) can be determined. Finally, we get

$$\gamma' = \varepsilon/\delta \quad (18)$$

where

$$\varepsilon = \begin{vmatrix} Y & U & V & W & 1 \\ Y_1 & U_1 & V_1 & W_1 & 1 \\ Y_2 & U_2 & V_2 & W_2 & 1 \\ Y'_1 & U'_1 & V'_1 & W'_1 & 0 \\ Y'_2 & U'_2 & V'_2 & W'_2 & 0 \end{vmatrix} \quad (19)$$

and δ is the cofactor of Y in ε . Here the prime means differentiation with respect to t , and the subscripts 1, 2 indicate that the function is evaluated at t_1 and t_2 , respectively. The functions Y, U, V , and W are given by

$$rY = {}^1/{}_2 ef - g + {}^1/{}_4 j, \quad (20)$$

$$U = d, \quad V = f, \quad W = e - c,$$

where

$$r = n - m + 1. \quad (21)$$

$$e = t^{n-m} \exp \left(-\frac{2t^{n+1}}{n+1} \right); e_i = t_i^{n-m} \exp \left(-\frac{2t_i^{n+1}}{n+1} \right) (i = 1, 2).$$

$$f = \int_t^t x^{n-1} \exp \left(-\frac{2x^{n+1}}{n+1} \right) dx.$$

$$g = \int_t^t x^{2n-m-1} \exp \left(-\frac{4x^{n+1}}{n+1} \right) dx.$$

$$j = 2(n-m) \int_t^t x^{n-m-1} \exp \left(-\frac{2x^{n+1}}{n+1} \right) \int_x^x y^{n-m-1} (x^m - y^m) \exp \left(-\frac{2y^{n+1}}{n+1} \right) dy dx. \quad (22)$$

$$d = 2 \int_t^t x^{n-1} \exp \left(-\frac{2x^{n+1}}{n+1} \right) \int_x^x y^{n-m} \exp \left(-\frac{2y^{n+1}}{n+1} \right) dy dx.$$

$$c = (n-m) \int_t^t x^{n-m-1} \exp \left(-\frac{2x^{n+1}}{n+1} \right) dx.$$

The lower limits are left unspecified, but are to be the same throughout any formulation. If the symbol corresponding to any integral of equation (22) is labelled with two subscripts, they refer to the lower and upper limits of the integration, respectively (1 and 2 correspond to t_1 and t_2).

It is to be mentioned that equation (20) may be replaced by a set in which an arbitrary linear combination of $U, V, W, 1$ is added to Y , and in which U, V, W are replaced by any three such linear combinations which, together with 1, make a linearly independent set.

Formulation with t_1 as Lower Limit of All Integrals

If t_1 is taken as the lower limit of all the integrals used in equation (22) to define the symbols used in writing equation (20), then one obtains from equation (18)

$$r\gamma' = \frac{1}{2}(e + e_1)f_{1t} - A_1d_{1t} + C_1(e_1 - e + c_{1t} - 2t_1^r f_{1t}) - g_{1t} + \frac{1}{4}j_{1t}, \quad (23)$$

where

$$\begin{aligned} A_1 = & [2f_{12}(e_1 t_2^r - e_2 t_1^r - t_1^r t_2^r f_{12}) + (2g_{12} - \frac{1}{2}j_{12})(t_1^r - t_2^r)] \\ & - \frac{1}{2}(e_1 - e_2 + c_{12})^2 + c_{12}f_{12}(t_1^r + t_2^r)] \\ & \div 2[d_{12}(t_2^r - t_1^r) - k_{12}(e_1 - e_2 + c_{12} - 2t_1^r f_{12})] \end{aligned} \quad (24)$$

and

$$\begin{aligned} C_1 = & [k_{12}(2e_1 f_{12} + 2e_2 f_{12} - 4g_{12} + j_{12}) - d_{12}(e_1 - e_2 + c_{12} - 2t_2^r f_{12})] \\ & \div 4[d_{12}(t_2^r - t_1^r) - k_{12}(e_1 - e_2 + c_{12} - 2t_1^r f_{12})]. \end{aligned} \quad (25)$$

d_{1t} in equation (23) is given by

$$d_{1t} = 2 \int_{t_1}^t x^{n-1} \exp\left(-\frac{2x^{n+1}}{n+1}\right) \int_{t_1}^x y^{r-1} \exp\left(-\frac{2y^{n+1}}{n+1}\right) dy dx \quad (26)$$

and d_{12} in equations (24) and (25) is obtained from equation (26) by putting $t = t_2$. Similar definitions are used for j_{1t} and j_{12} .

In equations (24) and (25), k stands for the integral

$$k = \int_{t_1}^t x^{n-m} \exp\left(-\frac{2x^{n+1}}{n+1}\right) dx \quad (27)$$

with the nomenclature for the specification of the limits as mentioned above.

Formulation with t_2 as Lower Limit of All Integrals

For convenience, in this case, we reverse the limits of all integrals, with corresponding sign changes, in writing the result

$$r\gamma' = g_{t_2} + \frac{1}{4}j_{t_2} - \frac{1}{2}(e + e_2)f_{t_2} - A_2 d_{t_2} + C_2(2t_2^r f_{t_2} + e_2 - e - c_{t_2}), \quad (28)$$

where

$$\begin{aligned} A_2 = & [2f_{12}(e_1 t_2^r - e_2 t_1^r - t_1^r t_2^r f_{12}) + (2g_{12} + \frac{1}{2}j_{12})(t_1^r - t_2^r)] \\ & - \frac{1}{2}(e_1 - e_2 + c_{12})^2 + c_{12}f_{12}(t_1^r + t_2^r) \\ & \div 2 [d_{12}(t_1^r - t_2^r) - k_{12}(e_1 - e_2 + c_{12} - 2t_2^r f_{12})] \end{aligned} \quad (29)$$

and

$$\begin{aligned} C_2 = & [k_{12}(2e_1 f_{12} + 2e_2 f_{12} - 4g_{12} - j_{12}) + d_{12}(e_1 - e_2 + c_{12} - 2t_1^r f_{12})] \\ & \div 4 [d_{12}(t_1^r - t_2^r) - k_{12}(e_1 - e_2 + c_{12} - 2t_2^r f_{12})]. \end{aligned} \quad (30)$$

d_{t_2} in equation (28) is given by

$$d_{t_2} = 2 \int_t^{t_2} x^{n-1} \exp\left(-\frac{2x^{n+1}}{n+1}\right) \int_x^{t_2} y^{r-1} \exp\left(-\frac{2y^{n+1}}{n+1}\right) dy dx \quad (31)$$

and d_{12} in equations (29) and (30) is obtained from equation (31) by putting $t = t_1$. Similar definitions are used for j_{t_2} and j_{12} .

It is to be noticed that d_{12} and j_{12} in equations (24) and (25) are not identical with d_{12} and j_{12} in equations (29) and (30). They are related to each other by

$$(d_{12})_{t_1} = 2 k_{12} f_{12} - (d_{12})_{t_2} \quad (32)$$

and

$$(j_{12})_{t_1} = 2 c_{12} f_{12} - (j_{12})_{t_2}. \quad (33)$$

The Extreme Cylindrical Case

In the extreme cylindrical case where $r_1 \gg r_2$, FURRY and JONES¹, and subsequently SAXENA and RAMAN³, further simplified the expression for γ' and hence h' and k'_c . The master function for this case is given by

$$\gamma' \simeq \frac{\gamma_\infty - (\gamma''/t_2^r)}{1 - (\delta''/t_2^r)}. \quad (34)$$

where

$$\begin{aligned} r\gamma_\infty &= (g_{t\infty} - \frac{1}{2} e f_{t\infty} + \frac{1}{4} j_{t\infty}) \\ &+ d_{t\infty} (g_{1\infty} - e_1 f_{1\infty} + t_1^r f_{1\infty}^2 - \frac{1}{2} c_{1\infty} f_{1\infty} + \frac{1}{4} j_{1\infty})/A \\ &+ f_{t\infty} [(e_1 f_{1\infty} - 2 g_{1\infty} - \frac{1}{2} j_{1\infty}) k_{1\infty} \\ &+ (\frac{1}{2} e_1 + \frac{1}{2} c_{1\infty} - t_1^r f_{1\infty}) d_{1\infty}]/A, \end{aligned} \quad (35)$$

$$\begin{aligned} r\gamma'' &= \delta'' (g_{t\infty} - \frac{1}{2} e f_{t\infty} + \frac{1}{4} j_{t\infty}) \\ &+ d_{t\infty} [t_1^r g_{1\infty} - \frac{1}{4} (e_1 + c_{1\infty})^2 + \frac{1}{2} t_1^r c_{1\infty} f_{1\infty} + \frac{1}{4} t_1^r j_{1\infty}]/A \\ &+ (e + c_{t\infty}) [2 (e_1 f_{1\infty} - 2 g_{1\infty} - \frac{1}{2} j_{1\infty}) k_{1\infty} \\ &+ (e_1 + c_{1\infty} - 2 t_1^r f_{1\infty}) d_{1\infty}]/4 A, \end{aligned} \quad (36)$$

$$A = 2 k_{1\infty} f_{1\infty} - d_{1\infty}, \quad (37)$$

and

$$\delta'' = [(e_1 + c_{1\infty}) k_{1\infty} - t_1^r d_{1\infty}]/A. \quad (38)$$

The d and j functions occurring in equations (35) to (38) are obtained from equation (31). For the extreme cylindrical case, the simplified expressions for h' and k'_c are

$$h' = 6! t_1^{2+n} \exp\left(\frac{4t_1^{n+1}}{n+1}\right) \frac{h_0 - (h_0''/t_2^r)}{1 - (\delta''/t_2^r)} \quad (39)$$

and

$$k'_c = 9! t_1^{4+3n} \exp\left(\frac{8t_1^{n+1}}{n+1}\right) \frac{k_\infty - (2k_1''/t_2^r) + (k_2''/t_2^{2r})}{[1 - (\delta''/t_2^r)]^2}, \quad (40)$$

where

$$h_0 = \int_{t_1}^{\infty} \frac{\alpha_T}{(\alpha_T)_1} \cdot \frac{\gamma_\infty}{t} dt; \quad h_0'' = \int_{t_1}^{\infty} \frac{\alpha_T}{(\alpha_T)_1} \frac{\gamma''}{t} dt \quad (41)$$

and

$$k_\infty = \int_{t_1}^{\infty} t^{n-s} \gamma_\infty^2 dt; \quad k_1'' = \int_{t_1}^{\infty} t^{n-s} \gamma_\infty \gamma'' dt; \quad k_2'' = \int_{t_1}^{\infty} t^{n-s} \gamma''^2 dt. \quad (42)$$

In the above expression for h' [equations (39) and (41)], if α_T is assumed to vary as $A - \frac{B}{T}$, we now get

$$h_0(\alpha_T)_1 = A \int_{t_1}^{\infty} \frac{\gamma_\infty}{t} dt - B \frac{t_1}{T_1} \int_{t_1}^{\infty} \frac{\gamma_\infty}{t^2} dt = A h_\infty - (B t_1/T_1) h_{\infty B} \quad (43)$$

$$h_0''(\alpha_T)_1 = A \int_{t_1}^{\infty} \frac{\gamma''}{t} dt - \frac{B t_1}{T_1} \int_{t_1}^{\infty} \frac{\gamma''}{t^2} dt = A h'' - (B t_1/T_1) h_B'', \quad (44)$$

where

$$h_{\infty} = \int_{t_1}^{\infty} \frac{\gamma_{\infty}}{t} dt, \quad h_{\infty B} = \int_{t_1}^{\infty} \frac{\gamma_{\infty}}{t^2} dt, \quad h'' = \int_{t_1}^{\infty} \frac{\gamma''}{t} dt, \quad h_B'' = \int_{t_1}^{\infty} \frac{\gamma''}{t^2} dt. \quad (45)$$

The Case of Nearly Equal n , m , and s

If the exponents n , m , and s do not differ much from each other, the quantity t^{m-n} will be a slowly varying function of t , and the differential equation (11) may be approximately replaced by

$$\frac{d}{dt} \left[t^{-n} \exp \left(\frac{2t^{n+1}}{n+1} \right) \frac{d^2}{dt^2} \left(t^{1-n} \exp \left(\frac{2t^{n+1}}{n+1} \right) \frac{d\gamma}{dt} \right) \right] = t^{-2}, \quad (46)$$

where

$$\gamma' = t^{n-m} \cdot \gamma. \quad (47)$$

Equation (46) is of the usual form already solved by SAXENA and RAMAN³.

If we now substitute equation (47) into equations (8) and (9), we finally obtained the approximate relations

$$h' = t_0^{n-m} \cdot h \quad (48)$$

$$k'_c = t_0^{3n-2m-s} \cdot k_c \quad (49)$$

where

$$h = 6! t_1^{2+n} \exp \left(\frac{4t_1^{n+1}}{n+1} \right) \int_{t_1}^{t_2} \frac{\alpha_T}{(\alpha_T)_1} \cdot \frac{\gamma}{t} dt, \quad (50)$$

$$k_c = 9! t_1^{4+3n} \exp \left(\frac{8t_1^{n+1}}{n+1} \right) \int_{t_1}^{t_2} \gamma^2 dt, \quad (51)$$

and t_0 that appears in equations (48) and (49) is the value of t for which the master function $\gamma(t)$ has a maximum.

For the sake of simplicity, we further replace the expression for k'_d (equation 10) by the approximate relation

$$k'_d = t_0^{-(n-s)} \cdot k_d, \quad (52)$$

where

$$k_d = t_1^{-n} \exp \left(\frac{2t_1^{n+1}}{n+1} \right) \int_{t_1}^{t_2} t^{2n} \exp \left(\frac{-2t^{n+1}}{n+1} \right) dt. \quad (53)$$

It is to be noticed that h , k_c , and k_d given by equations (50), (51), and (53) are exactly the column shape factors defined by SAXENA and RAMAN³ and already tabulated by different authors^{1,2,4}. In the extreme cylindrical case, however, the quantity h is usually calculated^{1,2,4} under the assumption of temperature independent α_T . This is done by putting $\frac{\alpha_T}{(\alpha_T)_1} = 1$ in equation (50), which is equivalent to the assumption that the thermal diffusion factor is constant at its value at the cold temperature. In the hot-wire type of thermal diffusion columns, this state of affairs appeared to be a reasonable choice, since most of the gas was assumed to be at a temperature T_1 . However, it may be experimentally observed that this assumption does not actually hold. In other words, it seems quite reasonable to expect the average temperature of the gas as a whole inside the column to be somewhat higher than T_1 . Therefore, if we still have to adopt the assumption of temperature independent α_T in the calculation of equation (50), it is more reasonable to assume the constancy of this factor with its value at the average temperature T_{av} rather than at the cold temperature T_1 .

§4. Comparison of Theory and Experiment

According to the theory of the thermal diffusion column which is closed at both ends, the equilibrium separation factor q has the following pressure dependence³

$$\ln q = \frac{a/p^2}{1 + b/p^4}, \quad (54)$$

where

$$a = HLp^2/K_c, \quad b = K_d p^4/K_c \quad (55)$$

are pressure independent quantities. Therefore, q has a maximum at

$$p(q_{\max}) = b^{1/4} = \sqrt[4]{\frac{9!}{r_1^6 g^2}} \cdot \sqrt{\left\{ \frac{\eta (Dp)}{(\rho/p)} \right\}_1} \cdot t_1^{n - \frac{m+s}{2}} \cdot \sqrt[4]{\frac{k_d'}{k_c'}}. \quad (56)$$

The maximum separation factor is given by

$$\ln (q_{\max}) = \frac{a}{2b^{1/2}} = \frac{1}{2} \frac{\sqrt{9!}}{6!} \frac{L}{r_1} (\alpha_T)_1 \frac{h'}{\sqrt{k_c' k_d'}}, \quad (57)$$

where L is the length of the column, and p is the pressure of the gas mixture.

If n , m , and s do not differ much from each other, then equations (48), (49), and (52) together with (56) and (57) yield

$$p(q_{\max}) = \sqrt[4]{\frac{9!}{r_1^6 g^2}} \cdot \sqrt{\left\{ \frac{\eta(Dp)}{(\varrho/p)} \right\}_1} \left(\frac{t_1}{t_0} \right)^{n - \frac{m+s}{2}} \cdot \sqrt[4]{\frac{k_a}{k_c}} \quad (58)$$

and

$$\ln(q_{\max}) = \frac{1}{2} \frac{\sqrt{9!}}{6!} \cdot \frac{L}{r_1} (\alpha_T)_1 \cdot \frac{h}{\sqrt{k_c k_a}}. \quad (59)$$

In order to examine the validity of the expressions mentioned above, 1:1 mixtures of nitrogen and carbon dioxide are investigated using a glass — hot — wire thermal diffusion column. The optimum pressure and the maximum separation factor for these mixtures are measured as functions of T_2/T_1 . The experimental results are then compared with the theoretical expressions for these separation parameters given by equations (58) and (59).

§5. Separation Column

The glass-hot-wire column⁶ used has the following dimensions: $r_1 = 1.00$ cm, $r_2 = 0.015$ cm, $L = 285$ cm. The cold surface is water-cooled. The flow of water through the cooling jacket is adjusted such that the temperature of water is maintained at $(20 \pm 1)^\circ\text{C}$. Therefore, we take $T_1 = 293^\circ\text{K}$.

The axial tungsten wire is heated electrically. Its temperature is changed by means of a variable transformer. The mean temperature, T_2 , of the wire is calculated by measuring its thermal elongation and knowing the coefficient of thermal expansion of tungsten. This is carried out using a kathetometer which reads up to 0.001 cm. The coefficient of thermal expansion of tungsten is taken to be $5 \times 10^{-6}^\circ\text{C}^{-1}$ ⁷.

The tungsten wire is centered in its position by means of horizontal nickel cross-wires of 0.1 cm diameter, spot-welded along the tungsten wire at equal intervals of about 5 cm. The end connections to the sampling system are made as short and as narrow as possible to minimize the end-volumes.

In order to calculate the maximum separation factor, the value of the average temperature, T_{av} , is required to obtain $(\alpha_T)_{av}$ which

⁶ A. YOUSSEF, M. M. HANNA, and M. D. MIGAHED, Z. Naturforsch. **20a** (1965) 655.

⁷ G. W. C. KAYE and T. H. LABY, Tables of Physical and Chemical Constants, Longmans 1960.

is included in the expression for h . T_{av} is determined by introducing a 1:1 mixture of nitrogen and carbon dioxide into the column at a certain pressure. The column is then closed and the temperature of the tungsten wire is raised gradually. The corresponding pressure of the gas mixture trapped in the column is recorded. Applying the perfect gas equation it can be shown that T_{av} can be calculated from

$$\frac{T_{av} - T_1}{T_1} = \frac{V_1 + V_2}{V_1} \cdot \frac{p_2 - p_1}{p_1}, \quad (60)$$

where p_1 and p_2 are the pressures at T_1 and T_{av} , respectively. V_1 is the effective (heated) volume of the column, while V_2 includes any volume attached to the column which is not thermally affected by heating the tungsten wire.

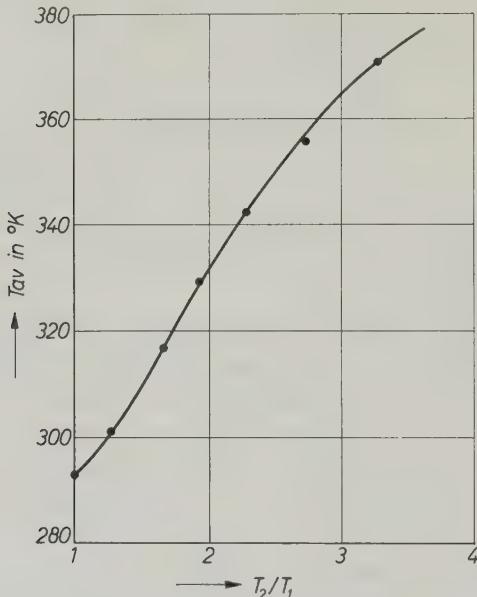


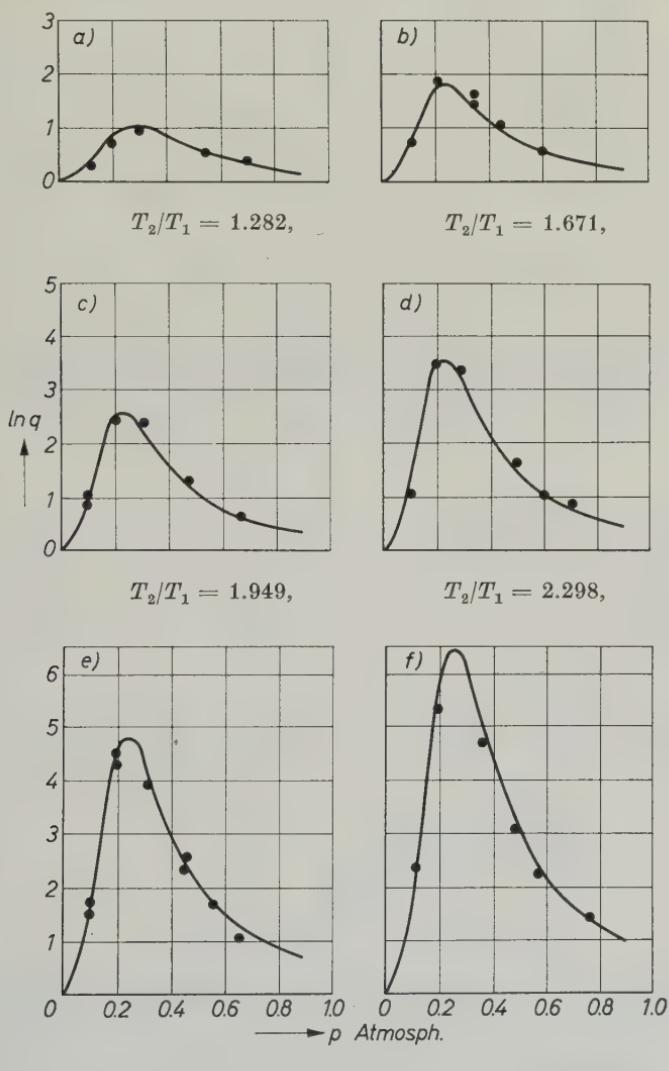
Fig. 1. T_{av} as a Function of T_2/T_1 , ($T_1 = 293^{\circ}\text{K}$)

Two sets of measurements were carried out at $p_1 = 0.25$ and 0.50 atmospheres. In both cases, equal values of T_{av} were obtained for the same temperature of the tungsten wire. In other words, T_{av} appears to be pressure independent. Fig. 1 shows the variation of T_{av} as function of T_2/T_1 .

The analytical tool used in the present work is a single focusing mass spectrometer.

§ 6. Experimental Results

The equilibrium separation factor q is measured as a function of pressure for six 1:1 mixtures of nitrogen and carbon dioxide. As it is mentioned above, the temperature of the cold surface is always kept at 293°K, while the temperature of the hot wire is allowed to range from 376°K to 962°K, so that the value of T_2/T_1 varies from



$T_2/T_1 = 2.733$ $T_2/T_1 = 3.283$

Fig. 2a-f. $\ln q$ as a Function of p

1.282 to 3.283. The results are shown in Fig. 2a to 2f in which $\ln q$ is plotted against p . By plotting $p^2/\ln q$ against p^4 for each temperature, the experimental values of $p(q_{\max})$ and $\ln(q_{\max})$ can be obtained⁶. These two separation parameters are plotted as functions of T_2/T_1 in Fig. 3 and 4, respectively.

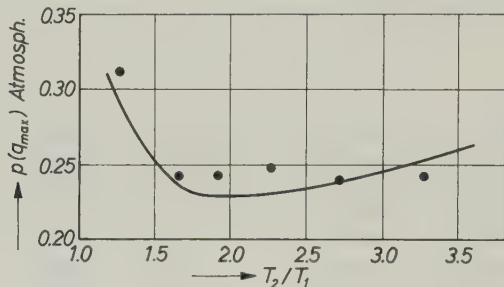


Fig. 3. Variation of $p(q_{\max})$ with T_2/T_1

The continuous curves shown in Fig. 2a to 2f, 3, and 4 are all calculated according to the theory outlined above (equ. 58 and 59).

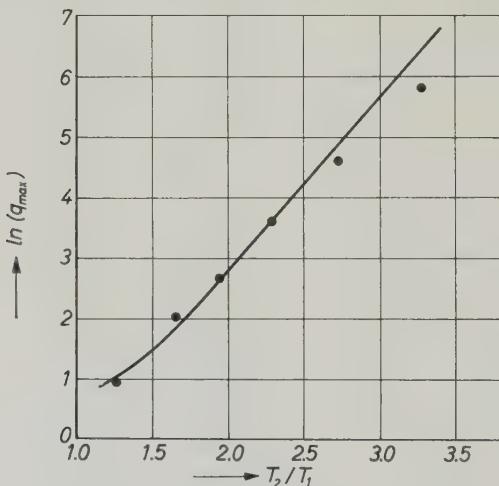


Fig. 4. Variation of $\ln(q_{\max})$ with T_2/T_1

According to YOUSSEF and HANNA⁸, the transport coefficients of 1:1 mixtures of nitrogen and carbon dioxide can be calculated from the empirical relations:

⁸ A. YOUSSEF and M. M. HANNA, Proc. Math. Phys. Soc. Egypt (in press).

$$\lambda \times 10^7 = 1.6587 \times T^{1.0040} \text{ cal} \cdot \text{cm}^{-1} \cdot \text{sec}^{-1} \cdot {}^\circ\text{K}^{-1},$$

$$\eta \times 10^5 = 0.3797 \times T^{0.6724} \text{ gm} \cdot \text{cm}^{-1} \cdot \text{sec}^{-1}, \quad (61)$$

$$(D_p) \times 10^5 = 0.9936 \times T^{1.7156} \text{ atmos} \cdot \text{cm}^2 \cdot \text{sec}^{-1},$$

$$\alpha_T = 0.1143 - \frac{22.2372}{T}.$$

From these empirical relations, it can be seen the $n = 1.0040$ (Maxwellian), $m = 0.6724$, and $s = 0.7156$. Introducing these values in equations (58) and (59), and using the column shape factors for a Maxwellian gas ($n = 1$)^{1,4}, the continuous curves of Fig. 3 and 4 are obtained. The transport coefficients are calculated at the required temperature from equations (61). The density ϱ is calculated according to the perfect gas equation. The values of (t_0/t_1) are obtained for different (T_2/T_1) by means of a detailed calculation⁹⁻¹¹ of the first derivative of the master function $\gamma(t)$ corresponding to the Maxwellian model¹, and finding out graphically where this derivative is equal to zero. The results of these calculations are given in Table 1.

Table 1

T_2/T_1	t_0/t_1	T_2/T_1	t_0/t_1
1.282	1.052	2.298	1.239
1.671	1.097	2.733	1.301
1.949	1.175	3.283	1.446

According to equations (56), and (57), the values of a and b of equation (54) are given by

$$a = 2 \ln(q_{\max}) \cdot p^2(q_{\max}) \quad (62)$$

and

$$b = p^4(q_{\max}). \quad (63)$$

⁹ Mathematical Tables for e^x and e^{-x} , U.S.S.R. Academy of Science Press, Moscow 1955.

¹⁰ W. FLÜGGE, Tables of Transcendental Functions, Pergamon Press Ltd., London 1954.

¹¹ K. PEARSON, Tables for Statisticians and Biometricalians, Cambridge University Press 1924.

Therefore, the theoretical values of a and b can be also calculated from equations (58) and (59). The values of a and b thus obtained are then used to draw the theoretical curves of Figs. 2a to 2f.

Although it is the approximate form of the theory that is used for the theoretical calculations, the experimental results appear to be in satisfactory agreement with the theory, except perhaps at high values of T_2/T_1 , where the experimental values of $\ln(q_{\max})$ lie somewhat below the theoretical ones.

Exact calculations using electronic computers are in progress.

The authors wish to thank Professor Dr. M. EL-NADI and Professor Dr. H. D. BECKEY for their continuous interest in this work.

Die photochemischen Reaktionen von Fluorfluorsulfonat, F_2SO_3 , mit Schwefeltrioxid und Schwefeldioxid im Licht der Wellenlänge 2537 Å

Von

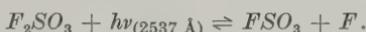
W. H. BASUALDO und H. J. SCHUMACHER

Facultad de Química y Farmacia,

Instituto Superior de Investigaciones de La Plata, Argentinien

(Eingegangen am 5. Juli 1965)

Es werden die Reaktionen zwischen F_2SO_3 und SO_3 sowie zwischen F_2SO_3 und SO_2 im Licht der Wellenlänge 2537 Å bei der Temperaturen 15 und 25°C untersucht. F_2SO_3 wird hierbei durch Lichtabsorption in $FSO_3 + F$ gespalten. Bei Abwesenheit von reaktionsfähigen Fremdstoffen stellt sich ein reversibles Gleichgewicht ein.



In Gegenwart von SO_3 bildet sich als einziges Produkt $F_2S_2O_6$. Die Reaktion wird von anwesendem Sauerstoff nicht beeinflußt. Die Quantenausbeute beträgt, solange die SO_3 -Konzentration genügend groß ist, unabhängig von der Temperatur und der Konzentration der Reaktionsteilnehmer 1,0 Mol/ $h\nu$.

Ist SO_2 anwesend, so ist das Reaktionsgeschehen komplizierter. Es bilden sich neben $F_2S_2O_5$ gleiche Mengen von F_2SO_2 und $F_2S_3O_8$. Ist die SO_2 -Konzentration sehr gering, so geht die Bildung von $F_2S_3O_8$ zugunsten von $F_2S_2O_6$ zurück. Die Anwesenheit größerer Mengen von Sauerstoff beeinflußt den Reaktionsablauf in dem Sinne, daß die $F_2S_2O_5$ - und F_2SO_2 -Bildung zurückgedrängt wird und mehr $F_2S_3O_8$ bzw. $F_2S_2O_6$ auftritt.

Das Studium der Lichtreaktionen des Fluorfluorsulfonates mit Schwefeltri- und Schwefeldioxid hatte zum Ziel, die Dissoziationsprodukte des ersten nach Lichtabsorption festzulegen und unsere Kenntnisse über die Reaktionen dieser Spaltprodukte mit den genannten Oxiden zu vervollständigen.

Experimenteller Teil

Die Apparatur. Es wurde eine für derartige Untersuchungen übliche Apparatur verwendet. Als Reaktionsgefäß diente eine Quarzzelle von 10 cm Länge und 4,5 cm Innendurchmesser mit planen aufgeschmol-

zenen Stirnwänden. Sie war in geeigneter Weise in einen Wasserthermostaten eingebaut und über ein kleines U-Rohr mit dem Abschlußventil und über ein L-Stück mit einem BODENSTEINSchen Quarzspiralmanometer verbunden, das als Nullinstrument diente. Auch die Vorratsgefäße für das Fluorfluorsulfonat, das Schwefeldioxid und das Schwefeltrioxid waren mit durch Teflon gedichteten Aluminiumventilen versehen.

Als Lichtquelle wurde eine Quecksilberniederdrucklampe, Typ NK 25/7 der Quarzlampengesellschaft Hanau, verwendet, die mit stabilisierter Spannung betrieben wurde. Die emittierte Strahlung bestand im wesentlichen aus der Resonanzlinie 2537 Å. Mit Hilfe eines Systemes von Blenden und Linsen wurde ein geeignetes Strahlenbündel ausgesondert, dessen Intensität mit einem Uranyloxalat Aktinometer¹ bestimmt wurde. Die in das Reaktionsgefäß eintretende Lichtmenge betrug etwa $2 \times 10^{15} h\nu/\text{sek}$.

Die Absorptionskurve des Fluorfluorsulfonates wurde mit einem BECKMANN-Spektralphotometer aufgenommen und festgestellt, daß diese Substanz im UV ein kontinuierliches Spektrum besitzt. Die zunächst sehr schwache Absorption steigt nach kurzen Wellenlängen hin an und ist für die Linie 2537 Å bereits so stark, daß für Drucke von 200 mm Fluorfluorsulfonat mit einer Absorption von über 95% gerechnet werden kann. Dies hatte zur Folge, daß der Großteil der Versuche mit praktisch konstanter Lichtabsorption durchgeführt werden konnte.

Die Trennung und Identifizierung der Reaktionsprodukte wurde entweder gaschromatographisch oder mittels fraktionierter Destillation und darauffolgender Aufnahme der IR-Spektren (NaCl -Gebiet Perkin-Elmer Spektrometer Typ 221) durchgeführt.

Darstellung der Reaktionsteilnehmer. Das Fluorfluorsulfonat wurde nach einer von uns entwickelten Methode² durch Reaktion von Fluoratomen mit Bis-Fluorsulfurylperoxid hergestellt. Schwefeltrioxid wurde aus rauchender Schwefelsäure gewonnen, während Schwefeldioxid, Sauerstoff und Stickstoff Bomben entnommen wurden. Die Reinigung erfolgte nach konventionellen Methoden.

¹ F. P. BRACKETT und G. S. FORBES, J. Amer. chem. Soc. **55** (1933) 4459. — G. S. FORBES und L. I. HEIDT, J. Amer. chem. Soc. **56** (1934) 2363. — C. A. DISCHER, P. F. SMITH, J. LIPMAN und R. TRUSE, J. physic. Chem. **67** (1963) 2501.

² M. GAMBARUTTO, Thesis 1965, Facultad de Química y Farmacia. Univ. Nac. de La Plata.

Die Versuche und ihre Resultate

Es wurden zunächst wechselnde Mengen, 80 bis 200 mm, von reinem Fluorfluorsulfonat belichtet. Es zeigte sich, daß nach Belichtungszeiten von mehreren Stunden keinerlei Druckänderung festzustellen war und daß das IR-Spektrum des Zelleninhaltes nach Abschalten des Lichtes mit dem der Ausgangssubstanz völlig übereinstimmte. Lediglich minimale Spuren von Siliziumtetrafluorid manifestierten sich durch die mit geringer Intensität bei 1030 cm^{-1} auftretende Bande.

Unsere Annahme, daß das Fluorfluorsulfonat nach Lichtabsorption in Fluoratome und FSO_3 -Radikale dissoziert und daß sich sodann ein reversibles Gleichgewicht einstellt, wurde durch die späteren Versuche mit Zusatz von Schwefeltri- und Schwefeldioxid bestätigt.



Bei Bestrahlungsversuchen* mit hoher Lichtintensität — Flash-Methode —, die die Bildung hoher Konzentrationen der Dissoziationsprodukte ermöglichte, konnten die dem FSO_3 zukommenden Banden³ deutlich in Absorption erhalten werden.

Das System $F_2SO_3 + SO_3$. Es wurden bei 15 und 25°C eine größere Anzahl von Versuchen ausgeführt und hierbei die Anfangskonzentrationen des Fluorfluorsulfonates zwischen 200 und 500 und die des Schwefeltrioxides zwischen 5 und 50 mm variiert.

Die Reaktion verlief unter Druckverminderung und es wurde ein einziges Produkt, das Bis-Fluorsulfurylperoxid, $F_2S_2O_6$, gebildet. Die gemessenen Druckänderungen entsprachen dem jeweiligen Verbrauch an Schwefeltrioxid bzw. Fluorfluorsulfonat. Die Gesamtdruckänderung am Ende der Reaktion war dementsprechend mit dem Anfangsdrucke des Schwefeltrioxides identisch.

Es zeigte sich, daß die Reaktionsgeschwindigkeit bis herab zu Drucken von etwa einem Millimeter Schwefeltrioxid von dessen Konzentration unabhängig war. Sie verlief dagegen, wie Versuche mit einem Drahtnetz anzeigen, das die Lichtintensität bis auf den dritten Teil schwächte, proportional mit der absorbierten Lichtmenge. Selbst große Mengen zugesetzten Sauerstoffs wie auch der Gesamtdruck waren ohne jeden Einfluß.

* Die Versuche wurden von Herrn Lic. in Physik C. WALDOW ausgeführt.

³ E. CASTELLANO, R. GATTI, J. E. SICRE und H. J. SCHUMACHER, Z. physik. Chem. Neue Folge **42** (1964) 174.

Wie gesonderte Versuche mit etwa zehn Millimeter reinem *Bis*-Fluorsulfurylperoxid ergaben, dessen Absorption⁴ für Licht der Wellenlänge 2537 Å relativ schwach ist, wird dies durch das verwendete Licht nicht in merklicher Weise zersetzt. Eine Beeinflussung der Reaktion durch diese Substanz findet nicht statt.

Der Temperaturkoeffizient der Reaktion betrug 1,0 und ihre Quantenausbeute 1,0 Mol/hv.

In der folgenden Tabelle sind die Ergebnisse einiger „typischer“ Versuche zusammengefaßt. Es bedeuten hierin Nr. die Versuchsnummer, T die Temperatur in Grad Celsius, I die Lichtintensität, $I' = 0,35 I$; F_2SO_3 , SO_3 , O_2 die Anfangsdrucke der betreffenden Gase in Millimeter Quecksilber bei Versuchstemperatur, $\Sigma \Delta t$ die Versuchszeit in Minuten, $\Sigma \Delta p$ die Summe der während der einzelnen Zeitintervalle beobachteten Druckverminderungen, $\Delta p_{(tot)}$ die Gesamtdruckänderung nach Reaktionsende und $\overline{\Phi}$ die über die verschiedenen Ablesungen des betreffenden Versuches gemittelte Quantenausbeute.

Tabelle 1
Das System $F_2SO_3 + SO_3 + h\nu_{(2537 \text{ \AA})}$.

Nr.	T	F_2SO_3	SO_3	O_2	$\Sigma \Delta t$	$\Sigma \Delta p$	$\Delta p_{(tot)}$	$\overline{\Phi}$
27	25	203,7	9,3	—	331	7,7	9,4	1,00
28	25	203,2	9,7	—	368	3,1	—	1,07
17	25	202,7	4,9	—	126	2,9	4,9	1,01
32	25	205,0	10,0	50,2	301	6,9	—	1,00
15	15	466,0	6,7	—	265	5,9	6,8	1,02
22	15	205,3	50,2	—	300	6,8	—	1,00

Das System $F_2SO_3 + SO_2$. Es wurden, wie im Vorhergehenden beschrieben, einige Versuchsreihen durchgeführt. Die Anfangsdrücke des Schwefeldioxids wurden hierbei zwischen 10 und 100 Millimetern variiert.

Auch bei dieser Reaktion wurde eine Druckänderung beobachtet, die bei Abwesenheit von Sauerstoff dem Verbrauch an Schwefeldioxid entsprach, immer vorausgesetzt, daß dessen Konzentration nicht zu gering war. Der Reaktionsablauf war jedoch erheblich komplizierter als bei der entsprechenden Reaktion mit Schwefeltrioxid. Unter den angegebenen Bedingungen wurden drei Reaktionsprodukte gebildet, das Pyrosulfurylfluorid, $F_2S_2O_5$, das Sulfurylfluorid und das Trisul-

⁴ E. CASTELLANO, R. GATTI, J. E. SICRE und H. J. SCHUMACHER, loc. cit.

furylfluorid, $F_2S_3O_8$. Die beiden letzteren entstanden in äquimolekularen Mengen.

War der Druck des anwesenden Schwefeldioxides gering, etwa von der Größenordnung eines Millimeters, so trat noch ein weiteres Produkt, das *Bis-Sulfurylfluoridperoxid*, $F_2S_2O_6$, in merklichen Mengen auf. Die Menge des gebildeten Trisulfurylfluorids wie auch die Gesamtdruckabnahme waren dann in entsprechendem Maße geringer.

Während der Reaktionsablauf vom Gesamtdruck wie auch von dem inerter Zusatzgase nicht beeinflußt wurde, nahm Sauerstoff in deutlicher Weise am Reaktionsgeschehen teil. Bei Anwesenheit von Sauerstoff ging die Bildung von Pyrosulfurylfluorid und Sulfurylfluorid zurück, während die von Trisulfurylfluorid bzw. *Bis-Sulfurylfluoridperoxid* zunahm. Es zeigte sich ferner, daß die Geschwindigkeit der Druckabnahme etwas größer war als die in analogen Versuchen ohne Sauerstoffzugabe.

Bedauerlicherweise gelang es nicht, die Reaktionsprodukte völlig zu trennen und auf diese Weise ihre absoluten und relativen Mengen quantitativ zu bestimmen. Besonders große Schwierigkeiten bereitete die Trennung von Fluorfluorsulfonat-Sulfurylfluorid-Gemischen, zumal das erstere stets in großem Überschuß zugegen war. Aus diesem Grunde war es nicht möglich, die kinetischen Daten der Reaktion vollständig festzulegen. Entsprechende Untersuchungen sind im Gange.

Diskussion der Ergebnisse

Die Tatsache, daß beim Bestrahlen reinen Fluorfluorsulfonates mit Licht der Wellenlänge 2537 Å von relativ schwacher Intensität keine merkliche Druckänderung auftritt, und unter den Bedingungen der Flash-Methode die Banden des FSO_3 -Radikals deutlich in Absorption auftreten, zeigt an, daß das Fluorfluorsulfonat nach Absorption von Licht der genannten Wellenlänge in ein Fluoratom und ein FSO_3 -Radikal dissoziiert, und daß sich bei Abwesenheit geeigneter Reaktionspartner daran anschließend ein reversibles Gleichgewicht einstellt.



Bei Gegenwart von Schwefeltrioxid bildet sich mit der Quantenausbeute 1,0 als einziges Produkt *Bis-Sulfurylfluoridperoxid*.

⁵ E. H. STARICCO, J. E. SICRE und H. J. SCHUMACHER, Z. physik. Chem. Neue Folge **35** (1962) 122.

Der Mechanismus dieser Reaktion dürfte dem entsprechen, den wir für die Lichtreaktion zwischen Fluor und Schwefeltrioxid⁵ aufstellen konnten, die zu dem gleichen Produkt führt.



Dieses Reaktionsschema führt für die Bildung des Reaktionsproduktes zur Quantenausbeute 1,0, falls Reaktion (4) vernachlässigt werden kann. Was diese Reaktion anbetrifft, so konnten wir kürzlich zeigen⁶, daß sie wie auch Reaktion (2) nahezu ohne Aktivierungsenergie verläuft, daß jedoch der Absolutwert der Geschwindigkeitskonstanten k_4 wegen eines günstigeren sterischen Faktors etwa 30 mal so groß ist wie der vor k_2 . Da jedoch die Konzentration der FSO_3 -Radikale⁷ unter unseren Versuchsbedingungen sehr gering ist, so kann Reaktion (4) unberücksichtigt bleiben, solange die Konzentration des Schwefeltrioxides nicht auf zu tiefe Werte absinkt.

Da FSO_3 -Radikale mit Sauerstoff keinerlei Reaktionen eingehen, ist es einleuchtend, daß der Reaktionsablauf durch diesen nicht gestört wird.

Was die Reaktionen bei Gegenwart von Schwefeldioxid betrifft, so wissen wir aus Untersuchungen der photochemischen und thermischen Reaktionen des Fluors und Fluormonoxides mit Schwefeldioxid⁸, das dieses in sehr schneller Reaktion Fluoratom anlagert und FSO_2 -Radikale bildet. Dies bedeutet, auf die vorliegende Reaktion bezogen, daß nach dem Primärprozeß, das ist die Photolyse des Fluorfluorsulfonates, die gleiche Anzahl von FSO_2^- - und FSO_3 -Radikalen auftreten werden. Beide Radikale können sich, wie wir wissen, zu dem sehr stabilen Pyrosulfurylfluorid, $F_2S_2O_5$, vereinigen, womit dessen Auftreten als Reaktionsprodukt erklärt ist. Da außer diesem jedoch noch Sulfurylfluorid und Trisulfurylfluorid als Produkte erscheinen, muß gefolgert werden, daß ein Teil der FSO_2 -Radikale in

⁶ J. BOLZAN, J. E. SICRE und H. J. SCHUMACHER, Z. physik. Chem. Neue Folge, im Druck.

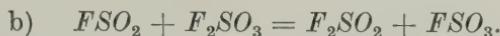
⁷ E. CASTELLANO, R. GATTI, J. E. SICRE und H. J. SCHUMACHER, Z. physik. Chem., loc. cit.

⁸ Unveröffentlichte Versuche.

anderer Weise reagiert. Die vorliegenden Versuche gestatten es nicht, diese Reaktion mit Sicherheit anzugeben. Möglich sind die beiden folgenden Reaktionen:



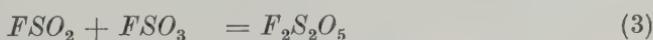
und



In beiden Fällen erhält man für jedes gebildete Sulfurylfluoridmolekül zwei FSO_3 -Radikale. Im Fall a) entstammen diese beiden den Primärprozessen, während in Fall b) eines durch die Reaktion selbst gebildet wird. Diese FSO_3 -Radikale haben nun keine andere Wahl mehr, als sich zum *Bis*-Sulfurylfluoridperoxid zusammenzulagern. Letzteres wird, wie wir nachweisen konnten⁹, durch Schwefeldioxid in bimolekularer Reaktion zum Trisulfurylfluorid umgesetzt. Diese Reaktion, die mit einer Aktivierungsenergie von etwa 15 kcal. verläuft, ist relativ schnell, so daß, solange die Konzentration der Reaktionspartner nicht zu gering ist, praktisch alles *Bis*-Sulfurylfluoridperoxid innerhalb der im allgemeinen recht langen Versuchszeiten zum Trisulfurylfluorid umgesetzt wird.

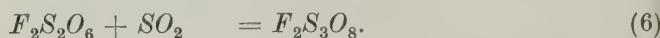
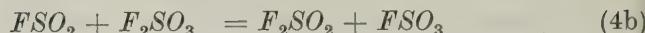
In diesem Fall werden dann in Übereinstimmung mit den experimentellen Befunden gleiche Mengen von Sulfurylfluorid und Trisulfurylfluorid gebildet. Ist jedoch der Schwefeldioxiddruck sehr gering, etwa von der Größenordnung eines Millimeters, so sinkt die Reaktionsgeschwindigkeit so weit ab, daß ein Teil des *Bis*-Sulfurylfluoridperoxides als solches erhalten bleibt. Auch dies ist in Übereinstimmung mit den experimentellen Ergebnissen.

Der Reaktionsmechanismus des sauerstofffreien Systems dürfte somit bis auf die Unsicherheit des Weges, der zur Sulfurylfluoridbildung führt, aufgeklärt sein.

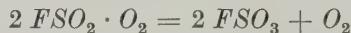
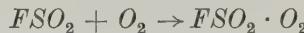


⁹ E. CASTELLANO und H. J. SCHUMACHER, Z. physik. Chem. Neue Folge **43** (1964) 66.

oder



Bei Gegenwart von Sauerstoff wird, wie die Versuche gezeigt haben, der Reaktionsablauf in entscheidender Weise geändert. Die beobachteten Ergebnisse lassen sich dadurch erklären, daß ein Teil der FSO_2 -Radikale durch Sauerstoff zu FSO_3 oxydiert wird. Das Auftreten einer solchen Reaktion war uns bereits aus den im Vorhergehenden erwähnten Untersuchungen der photochemischen und thermischen Reaktionen des Fluors mit Schwefeldioxid bekannt. Wie diese Reaktion im einzelnen abläuft, konnten wir jedoch bisher noch nicht mit Sicherheit feststellen. Eine Möglichkeit ist folgende gekoppelte Reaktion:



Das Auftreten einer solchen Reaktion erklärt in zwangloser Weise die experimentellen Befunde, wonach bei Gegenwart von Sauerstoff die Menge des gebildeten Pyrosulfurylfluorids wie auch die des Sulfurylfluorids abnimmt, während die des Trisulfurylfluorids bzw. des Bis-Sulfurylfluoridperoxids zunimmt. Die beobachtete Zunahme der Gesamtdruckabnahme wie auch der Geschwindigkeit der Druckabnahme wird ebenfalls hiermit verständlich.

Vorliegende Arbeit wurde mit Unterstützung des Consejo Nacional de Investigaciones Científicas y Técnicas, República Argentina, ausgeführt.

Infrarotspektren an Alkali- und Erdalkalihalogeniden adsorbiert organischer Moleküle

Von

HERMANN HARTMANN und HEINZ LUCHTERHAND

Institut für Physikalische Chemie der Universität Frankfurt am Main

Mit 3 Abbildungen

(Eingegangen am 12. Juli 1965)

Anschließend an Untersuchungen der Infrarotspektren von an Alkali- und Erdalkalihalogeniden adsorbiertem *p*-Benzochinon wurden die Infrarotspektren von Benzoesäure, Phenol und *o*-Nitrophenol im adsorbierten Zustand gemessen. Die Spektren von Benzoesäure und Phenol, die an Chloriden und Bromiden adsorbiert waren, zeigen die für Wasserstoffbrückenbindung zu den Halogenionen der Oberfläche charakteristischen Veränderungen. Bei der Adsorption derselben Moleküle an Fluoriden wurden in den Spektren keine zu $O-H$ -Valenzschwingungen gehörende Wellenzahlen gemessen. Dies wird mit einer ähnlich starken Wasserstoffbrückenbindung des Phenols bzw. der Benzosäure zu den Fluorionen der Gitteroberfläche, wie sie mit der symmetrischen Wasserstoffbrückenbindung im Nickeldimethylglyoxim und dem Hydrogenmaleinat Anion vorliegen, erklärt.

A. Einleitung

In einer vorangehenden Arbeit¹ berichteten wir über Infrarotspektren des *p*-Benzochinons, das an Alkali- und Erdalkalihalogeniden adsorbiert war. Die im adsorbierten Zustand erhaltenen Spektren zeigten in Abhängigkeit vom Adsorber zum Teil starke Veränderungen gegenüber dem Spektrum des freien *p*-Benzochinons. So wurden bei der Adsorption an Fluoriden neben Wellenzahlverschiebungen der $C=O$ - und $C-C$ -Valenzschwingungen bis zu 200 cm^{-1} einige neue Wellenzahlen gemessen, die mit Wellenzahlen im freien Molekül nur RAMAN-aktiver Schwingungen fast übereinstimmen.

Untersuchungen der Infrarotspektren organischer Stoffe (u.a. Phenoole und Säuren), die an Alkalihalogeniden adsorbiert waren, sind

¹ H. HARTMANN und H. LUCHTERHAND, Z. physik. Chem. Neue Folge **46** (1965) 103.

von KARAGOUNIS² und FARMER³ durchgeführt worden. Sie konnten Infrarotspektren an Fluoriden adsorbierter Substanzen nicht messen, da die aus diesen Salzen gepreßten Tabletten bei einer Stärke von 0,5 mm unterhalb 1300 cm⁻¹ eine geringere Durchlässigkeit als 20% besitzen.

Wir haben in der in¹ näher erläuterten Versuchsanordnung in ähnlicher Weise wie bei den von DE BOER⁴ durchgeföhrten Untersuchungen der Elektronenspektren adsorbierter Moleküle etwa 4 bis 10 mg Salz in einer Küvette im Hochvakuum auf infrarotdurchlässige Fenster aufsublimiert. An diesen aufsublimierten Salzen wurden die zu untersuchenden Substanzen aus der Dampfphase adsorbiert und ihre Infrarotspektren gemessen. Die Eigenabsorption der Fluoride, die nach der Sublimation in mikrokristalliner Form mit der sehr großen Oberfläche von 100 bis 300 m²/g^{1,4} vorliegen, beginnt jetzt erst bei 500 cm⁻¹, so daß die Spektren der an ihnen adsorbierten Substanzen etwa bis 450 cm⁻¹ gemessen werden können.

B. Infrarotspektren der an Halogeniden adsorbierten Benzoesäure

Die Carbonsäuren liegen im flüssigen und festen Zustand im allgemeinen in der dimeren Form mit starken Wasserstoffbrücken zwischen den Carbonyl- und Hydroxylgruppen der beiden Moleküle vor⁵. Für ihre Infrarotspektren sind die mit der $\begin{array}{c} O-H \\ | \\ -C=O \end{array}$ -Gruppe verbundenen Schwingungen charakteristisch⁵.

Die $O-H$ -Valenzschwingung, die in der monomeren Form bei 3550 cm⁻¹ liegt, zeigt sich in der dimeren Form durch intensive Absorption zwischen 2500 und 3000 cm⁻¹.

Für die $O-H$ -Deformationsschwingung aus der Molekülebene heraus, die in der dimeren Säure bei 930 cm⁻¹ liegt und deren Intensität stark von der Umgebung des Moleküls abhängig ist, ist in der monomeren Form keine Wellenzahl angegeben.

Die bei 1300 und 1400 cm⁻¹ liegenden Banden werden von HADZI und SHEPPARD⁶ der mit der $C-O$ -Valenzschwingung gekoppelten $O-H$ -Deformationsschwingung zugeordnet.

² G. KARAGOUNIS, O. PETER, Z. Elektrochem., Ber. Bunsenges. physik. Chem. **61** (1957) 827, 1097; **63** (1959) 1120; **66** (1962) 874.

³ V. C. FARMER, Spectrochim. Acta [London] **8** (1957) 374.

⁴ J. H. DE BOER, Z. physik. Chem., Abt. B **3** (1929) 407; **13** (1931) 34; **14** (1931) 149, 157; **15** (1932) 281; **16** (1932) 397; **17** (1932) 161; **21** (1933) 198, 278; **25** (1934) 225, 238, 391.

⁵ L. J. BELLAMY, The Infrared Spectra of Complex Molecules, London 1960.

⁶ D. HADZI, N. SHEPPARD, Proc. Roy. Soc. [London], Ser. A **216** (1953) 247.

Infrarotspektren der an Alkalihalogeniden adsorbierten Benzoesäure wurden von KARAGOUNIS² und FARMER³ gemessen.

Wir haben zunächst die Messungen von FARMER wiederholt:

Es wurden die Spektren der dimeren Benzoësäure in einem *KBr*-Preßling gemessen. Danach wurde dieselbe Benzoësäuremenge mit *KBr* 15 Minuten fein verrieben und dann 2 Stunden auf 80°C erhitzt.

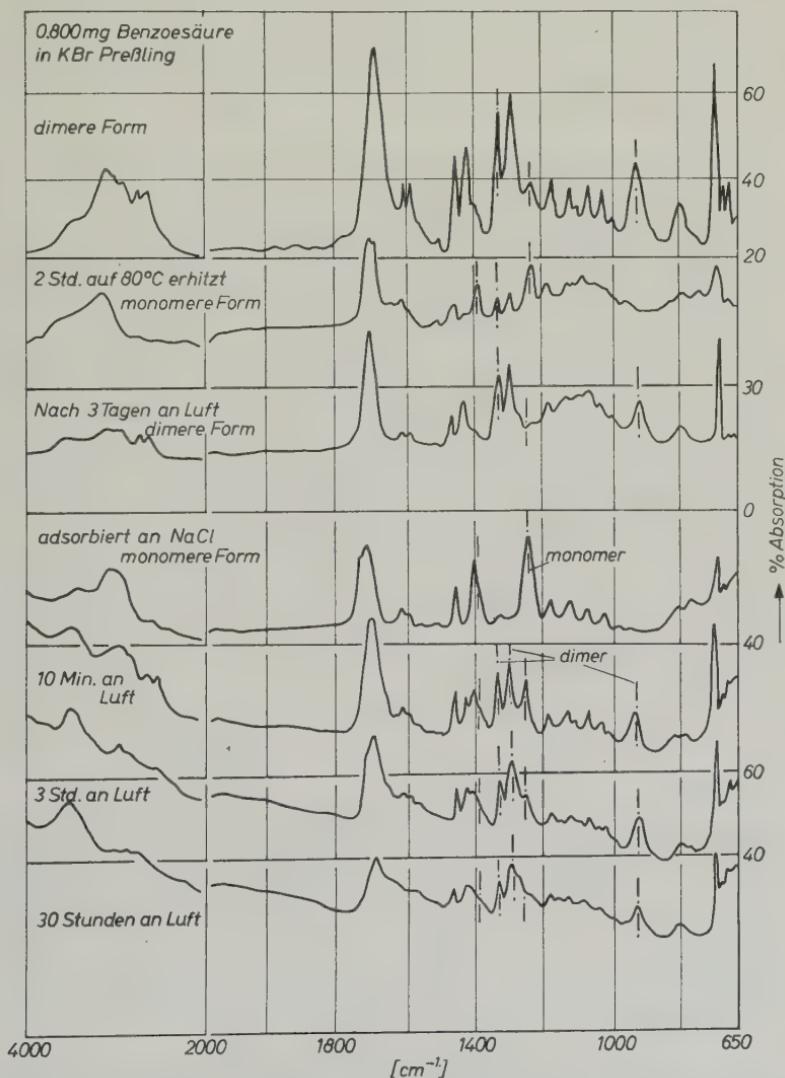


Abb. 1. Infrarotspektren der Benzoësäure in einem *KBr*-Preßling und nach der Adsorption an *KBr* und *NaCl* (monomere und dimere Form)

Das von der anschließend gepreßten Tablette gemessene Spektrum (Abb. 1) ist jetzt nach FARMER das Spektrum der an den Bromiden durch Wasserstoffbrückenbindung adsorbierten monomeren Benzoesäure. Das Spektrum wandelte sich analog zu Messungen von TOLK⁷ nach einigen Tagen in das Spektrum der dimeren Benzoesäure um. Nach TOLK zeigen Röntgendiagramme der *KBr*-Tabletten, daß es unter dem Einfluß eindiffundierender geringer Wassermengen zu einer Rekristallisation zu größeren Kristallen in den *KBr*-Tabletten kommt. Dadurch verringert sich die Gesamtoberfläche und die vorher monomer adsorbierte Benzoesäure wandelt sich in die normale dimere Form um.

Die Infrarotspektren der Benzoesäure, die in der in dieser Arbeit üblichen Weise an aufsublimiertem *NaCl* adsorbiert war, sind ebenfalls in Abb. 1 wiedergegeben. Wir finden wiederum zunächst das Spektrum der monomer adsorbierten Benzoesäure, die sich bei Belüftung der Küvette allmählich in die dimere Form umwandelt. Diese ist dann sofort abpumpbar, während die Banden im Infrarotspektrum der monomer adsorbierten Benzoesäure nach 24 stündiger Verbindung mit dem Hochvakuum nur etwa 20% ihrer Intensität einbüßen.

Um etwas über die Abhängigkeit der Wellenzahlverschiebungen der adsorbierten Benzoesäure von den an der Oberfläche vorliegenden Ionen zu erfahren, haben wir die Spektren der an verschiedenen Halogeniden adsorbierten Benzoesäure gemessen (Abb. 2).

In Tab. 1 sind die für die $\begin{array}{c} O-H \\ | \\ -C=O \end{array}$ -Gruppe bei der Adsorption erhaltenen Wellenzahlen zusammengefaßt.

Tabelle 1

Schwingung	dimer	monomer			
	in <i>KBr</i>	adsorbiert an			
		Gas ⁸	<i>NaCl</i>	<i>KCl</i>	<i>KBr</i>
<i>O-H</i> -Val.	2550 bis 3000	3571	2900 bis 3150	2900 bis 3150	3000 bis 3200
<i>C=O</i> -Val.	1690	1757	1710	1710	1700
<i>O-H</i> -Def. und <i>C-O</i> -Val. Char.	1425	1344	1405	1400	1385
<i>O-H</i> -Def. und <i>C-O</i> -Val. Char.	1290	1179	1245	1245	1230

⁷ A. TOLK, Chem. Weekblad **53** (1957) 656; Spectrochim. Acta [London] **17** (1961) 511.

⁸ R. MECKE, Coll. of the Institut of Phys. Chem. Freiburg.

Die $O-H$ -Valenzschwingung ist gegenüber der monomeren Form bei der Adsorption an Chloriden um 550 cm^{-1} , an Bromiden um 500 cm^{-1} nach kleineren Wellenzahlen verschoben. Die Verschiebung ist etwas geringer als in der dimeren Benzoesäure. Auch alle anderen Wellenzahlen der durch die Adsorption unmittelbar beeinflußten

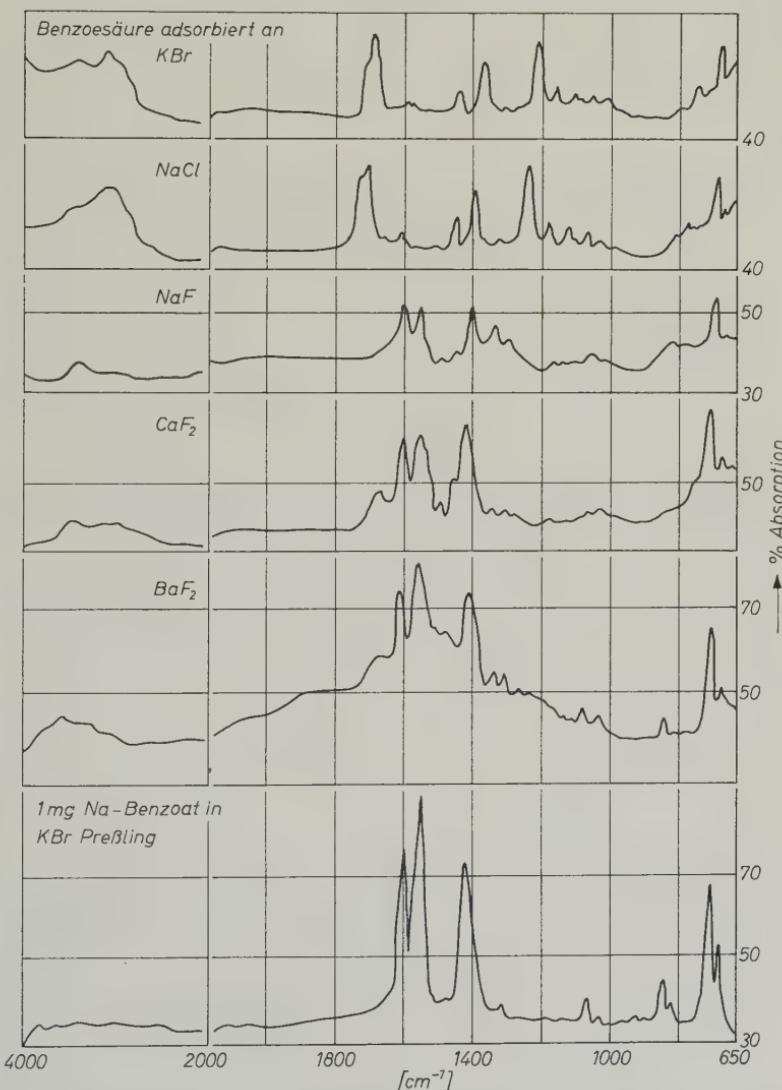


Abb. 2. Infrarotspektren von an KBr , $NaCl$, NaF , CaF_2 und BaF_2 adsorbiertem Benzoesäure und von Natriumbenzoat in einem KBr -Preßling

Normalschwingungen der $\begin{array}{c} O-H \\ | \\ -C=O \end{array}$ -Gruppe liegen zwischen den Werten der monomeren und dimeren Benzoesäure.

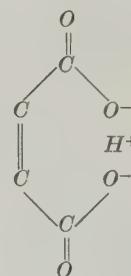
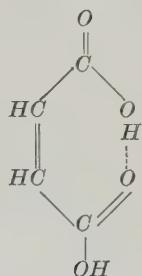
Die bei der Adsorption an Chloriden etwas stärkere Verschiebung der Wellenzahlen ist bei der angenommenen Wasserstoffbrückenbindung zu den Halogenionen der Oberfläche wegen des kleineren Chlorions (Radius $Br^- = 1,96 \text{ \AA}$, $Cl^- = 1,81 \text{ \AA}$, $F^- = 1,33 \text{ \AA}$) zu erwarten.

Bei der Adsorption an Fluoriden sollte eine weitere Verschiebung der $O-H$ Valenzschwingung nach kleineren Wellenzahlen gemessen werden.

In den Spektren der an NaF , BaF_2 und CaF_2 adsorbierten Benzoesäure (Abb. 2) finden wir keine zu $O-H$ -Valenz- oder Deformations- schwingungen gehörende Wellenzahlen. Die Spektren stimmen jetzt fast völlig mit dem ebenfalls abgebildeten Spektrum des Natriumbenzoats überein.

Bei sehr starken Wasserstoffbrückenbindungen ist die $O-H$ -Valenzschwingung nur durch breite Banden sehr geringer Intensität bei 2000 cm^{-1} angedeutet⁹. Für das Nickeldimethylglyoxim hat PARASOL⁹ bei 1775 cm^{-1} die extrem weiche $O-H$ -Bande gemessen.

CARDWELL¹⁰ nimmt zur Deutung der gemessenen Unterschiede in den Infrarotspektren der Maleinsäure und des Hydrogenmaleinat-Anions



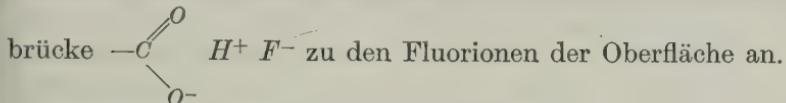
die angedeutete symmetrische Lage des H^+ -Ions an. Es waren wie bei den von uns gemessenen Spektren keine $O-H$ -Schwingungen, sondern

nur die für die $\begin{array}{c} O \\ || \\ -C=O \\ | \\ O^- \end{array}$ -Gruppe bekannten Salzbanden zu erkennen.

⁹ R. E. RUNDLE und M. PARASOL, J. chem. Physics **20** (1952) 1487.

¹⁰ H. H. E. CARDWELL, J. D. DUNITZ und L. E. ORGEL, J. chem. Soc. [London] **1953**, 3740.

Wir nehmen als Erklärung der von uns gemessenen Spektren der an Fluoriden adsorbierten Benzoesäure eine ähnlich starke Wasserstoff-



Auch eine Reaktion an der Oberfläche unter Bildung von Flußsäure, wie sie von DE BOER und Mitarbeiter⁴ bei der Adsorption von Alizarin und Pikrinsäure an BaF_2 und CaF_2 bei 200°C beobachtet wurde, würde die erhaltenen Spektren erklären. Bei dieser Reaktion wurde die nicht von Salz bedeckte Glasoberfläche durch Einwirkung der Flußsäure stark getrübt.

Da wir bei Zimmertemperatur arbeiteten und keine Trübung der Glasoberflächen unserer Küvette beobachten konnten, glauben wir eine derartige Reaktion ausschließen zu können.

Auch zeigt das noch zu beschreibende Spektrum des an Fluoriden adsorbierten *o*-Nitrophenols ähnlich starke Veränderungen. Für das adsorbierte *o*-Nitrophenol konnten jedoch DE BOER und Mitarbeiter auch bei höheren Temperaturen keine Reaktion nachweisen.

C. Infrarotspektren an Halogeniden adsorbiert Phenole

Für das Phenol sind wie bei der Benzoesäure bei der Adsorption an Alkali- und Erdalkalihalogeniden durch Wechselwirkung der jetzt eine geringere Acidität besitzenden $O-H$ -Gruppe mit den Oberflächenionen starke Veränderungen im Infrarotspektrum zu erwarten. Die Infrarotspektren von Phenol und Natriumphenolat in KBr und des an NaCl , KBr , NaF und BaF_2 adsorbierten Phenols zeigt Abb. 3. Auch bei längerer Verbindungen der Küvette mit dem Vorratsgefäß, das ebenfalls Zimmertemperatur hatte, konnten wir bei der Adsorption an Fluoriden keine zu weniger stark gestörten Molekülen gehörende Wellenzahlen beobachten. Dies schließt eine zweite adsorbierte Molekülschicht aus. Eine Intensitätsabnahme der Banden war nach 24stündiger Verbindung mit dem Hochvakuum nicht feststellbar.

Das an Chloriden und Bromiden adsorbierte Phenol war im Gegensatz zur Benzoesäure nach 12stündiger Verbindung mit dem Hochvakuum völlig entfernt. Auf eine etwas schwächere Wasserstoffbrückenbindung zu den Halogenionen der Oberfläche weist auch die gegenüber der Benzoesäure geringere Verschiebung der Wellenzahl der $O-H$ -Valenzschwingung hin.

In Tab. 2 sind die mit der $O-H$ -Gruppe verbundenen Schwingungen und einige Ringschwingungen des Phenols mit der von EVANS¹¹ gegebenen Zuordnung zusammengefaßt.

Die mit Ring-Val. und $O-H$ -Def.-Charakter bezeichneten Schwingungen bei 1343 und 1172 cm^{-1} verhalten sich nach Untersuchungen von MECKE¹² sowohl bei Deuterierung (Verschiebung nach kleineren

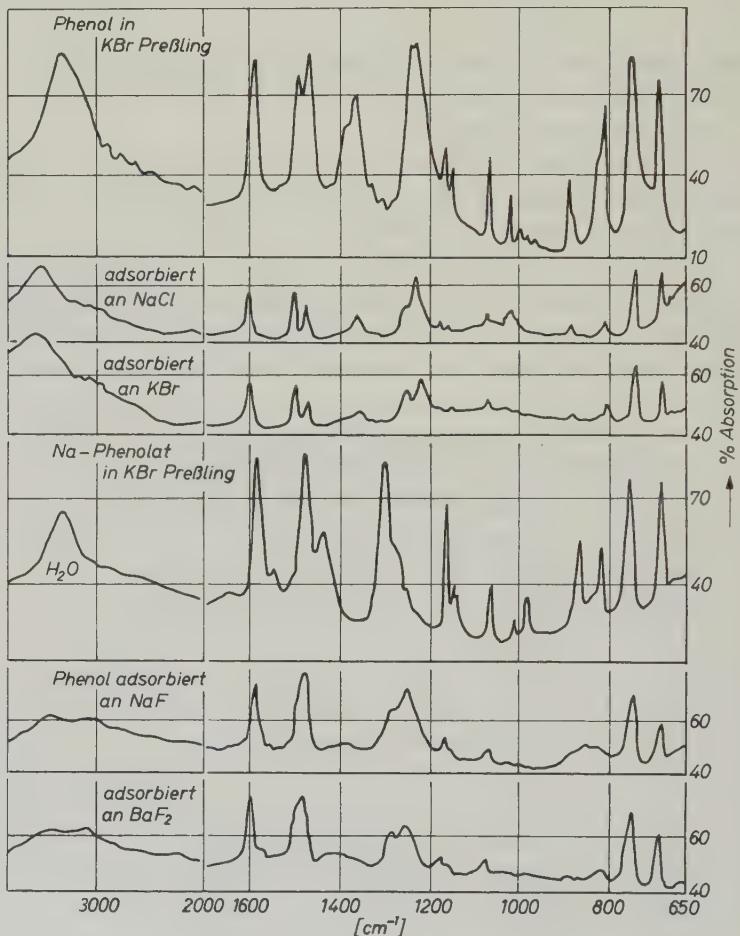


Abb. 3. Infrarotspektren von Phenol und Natriumphenolat in einem KBr -Preßling und von Phenol nach Adsorption an $NaCl$, KBr , NaF und BaF_2

¹¹ J. C. EVANS, Spectrochim. Acta [London] **16** (1960) 1382.

¹² R. MECKE und G. ROSSMY, Z. Elektrochem., Ber. Bunsenges. physik. Chem. **59** (1955) 866.

Wellenzahlen) als auch bei Assoziation (Verschiebung nach größeren Wellenzahlen) wie $O-H$ -Deformationsschwingungen. Die $O-H$ -Deformationsschwingung ist dabei mit einer bei 1300 cm^{-1} liegenden Ring-schwingung gekoppelt.

Tabelle 2. IR-Spektren des Phenols (cm^{-1})

Schwingung	gasf. ¹¹	flüss. ¹¹	fest in <i>KBr</i>	adsorbiert an				<i>Na</i> -Phenolat in <i>KBr</i>
				<i>NaCl</i>	<i>KBr</i>	<i>NaF</i>	<i>BaF</i> ₂	
$O-H$ -Val.	3653	3350	3235	3370	3400	—	—	—
Ring-Val. b_1	1606	1597	1598	1600	1595	1595	1593	1593
Ring-Val. a_1	1501	1500	1500	1505	1503	1490	1490	1485
Ring-Val. und	1343	1362	1370	1365	1358	—	—	—
$O-H$ -Def. Ch.								
$C-O$ -Val. und	1260	1252	1252	1250	1253	1290	1290	1305
Ring-Val. Ch.								
$O-H$ -Def. und	1172	1228	1235	1228	1220	1254	1253	—
Ring-Val. Ch.								
$C-H$ -Def. b_1	1150	1152	1153	1155	1153	1153	1153	1155
$C-H$ -Def. a_1	1167	1168	1169	1170	1170	1170	1170	1170

Die intensive Bande des Natriumphenolats bei 1305 cm^{-1} wurde von DAVIES¹³ der $C-O$ -Valenzschwingung des Ions zugeordnet.

Die von uns gemessenen Spektren des an Chloriden und Bromiden adsorbierten Phenols entsprechen etwa dem Spektrum des flüssigen Phenols mit den bei Wasserstoffbrückenbindung zu erwartenden Veränderungen, die bei der Adsorption an Chloriden wieder etwas stärker sind als an Bromiden.

Bei der Adsorption des Phenols an Fluoriden wurden stärkere Veränderungen der Wellenzahlen gemessen. Das erhaltene Spektrum ist in Richtung des Natriumphenolatspektrums verschoben. Es stimmt jedoch nicht völlig mit diesem überein, wie es noch für die Spektren der an Fluoriden adsorbierten Benzoesäure gemessen wurde.

Das von DE BOER und Mitarbeiter⁴ gemessene Elektronenspektrum des an CaF_2 -adsorbierten *p*-Nitrophenols liegt ebenfalls zwischen den Spektren des *p*-Nitrophenols und des *p*-Nitrophenolations (3160 Å *p*-Nitrophenol, 3700 Å adsorbiertes *p*-Nitrophenol, 4000 Å *p*-Nitrophenolation).

Die Infrarotspektren des adsorbierten *p*-Nitrophenols konnten wir nicht messen, da der Dampfdruck des *p*-Nitrophenols zu klein ist. Bei den Messungen von DE BOER und Mitarbeiter blieb das *p*-Nitrophenol

¹³ M. DAVIES und R. L. JONES, J. chem. Soc. [London] 1954, 120.

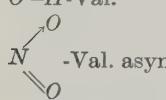
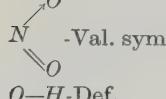
einige Wochen mit den vakuumsublimierten Salzschichten in Verbindung.

Dagegen konnten wir die Infrarotspektren des *o*-Nitrophenols, das bei 20 °C einen Dampfdruck von etwa 10⁻¹ Torr besitzt, im adsorbierten Zustand messen.

Im *o*-Nitrophenol liegt bekanntlich eine starke intramolekulare Wasserstoffbrücke zwischen der *O—H*-Gruppe und *NO₂*-Gruppe vor. Im Infrarotspektrum wird auch in sehr verdünnten Lösungen nicht die normale *O—H*-Valenzschwingungsbande, sondern unabhängig von der Konzentration der Lösung eine sehr breite, weit nach niedrigen Wellenzahlen verschobene Absorptionsbande gemessen¹⁴.

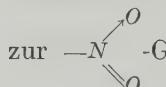
Die von uns erhaltenen Wellenzahlen der bei der Adsorption des *o*-Nitrophenols stark beeinflußten Normalschwingungen sind in Tab. 3 zusammengefaßt. Die Zuordnung der Wellenzahlen zu den Normalschwingungen sind aus einer Arbeit von KATRIZKY¹⁴ bekannt.

Tabelle 3. IR-Spektren des *o*-Nitrophenols

Schwingung	in <i>CCl₄</i>	in <i>KBr</i>	adsorbiert an	
			<i>BaCl₂</i>	<i>BaF₂</i>
<i>O—H</i> -Val.	3240 w	3260 w	—	—
 -Val. asym.	1535 s	1536 s	1535 s	1555 s
Ring-Val. <i>a</i> ₁	1479 s	1475 s	1480 s	1515 s
Ring-Val. <i>b</i> ₁	1460 m	1455 m	1460 m	1460 w
<i>O—H</i> -Def.	1380 w	1375 w	1355 w	—
 -Val. sym.	1331 s	1333 m	1334 m	1338 m
<i>O—H</i> -Def.	1184 m	1180 m	1200 w	—

w = weich, m = mittel, s = stark (Intensität).

Für das an *BaCl₂*-adsorbierte *o*-Nitrophenol können wir die Lage der *O—H*-Valenzschwingung wegen zu geringer Intensität nicht angeben. Die Veränderungen beider *O—H*-Deformationsschwingungen zeigen jedoch, daß die Adsorption an der *O—H*-Gruppe erfolgt. Es scheint aber die innere Wasserstoffbrücke noch vorzuliegen, da die

 zur -Gruppe gehörenden Valenzschwingungen unverändert bleiben.

¹⁴ L. KATRITZKY, J. chem. Soc. [London] 1959, 3670.

Bei der Adsorption des *o*-Nitrophenols an BaF_2 konnten wir wie schon bei der Benzoësäure und dem Phenol keine zu $O-H$ -Schwingungen gehörenden Wellenzahlen messen. Die intramolekulare Wasserstoffbrücke scheint bei der Adsorption an Fluoriden infolge der sich bildenden starken Wasserstoffbrücke zu den Fluorionen der Oberfläche aufgebrochen zu sein. Dies zeigen auch die stärkeren Veränderungen der Wellenzahlen beider NO_2 -Valenzschwingungen. Die starke Veränderung einer Ringschwingung von 1480 nach 1515 cm^{-1} lässt die Kopplung dieser Schwingung mit einer NO_2 -Valenz- oder $O-H$ -Deformationsschwingung erkennen.

Alle anderen im Spektrum des adsorbierten *o*-Nitrophenols gemessenen Wellenzahlen der $C-C$ Valenz- und $C-H$ -Deformations- schwingungen bleiben gegenüber den in CCl_4 gemessenen Wellenzahlen des *o*-Nitrophenols unverändert.

Der deutschen Forschungsgemeinschaft danken wir für die großzügige finanzielle Unterstützung dieser Arbeit.

Durch elektrochemische Doppelinjektion angeregte Elektrolumineszenz in Anthracen-Kristallen*

Von

WOLFGANG MEHL und WERNER BÜCHNER

Cyanamid European Research Institute Cologny/Genf, Schweiz

Mit 6 Abbildungen im Text

(Eingegangen am 20. Juli 1965)

Aus elektrolytischen Kontakten können positive und negative Raumladungen in Anthracen-Kristalle injiziert werden. Aus der Spannungsabhängigkeit des negativen Stroms folgt, daß bei unseren Kristallen etwa 10^{12} cm^{-3} Haftstellen für Elektronen vorliegen, während die Dichte der Haftstellen für Defektelelektronen mindestens eine Größenordnung höher liegt.

Die Dichte der injizierten Elektronen ist bei Feldstärken $E \gtrsim 2 \cdot 10^4 \text{ V/cm}$ größer als die der Haftstellen. Somit liegt bei diesen Feldstärken eine Raumladung freier Elektronen vor, die zu einer quadratischen Spannungsabhängigkeit des Stroms nach dem Childschen Gesetz für Festkörper führt.

Bei gleichzeitiger Injektion von Elektronen und Defektelelektronen werden raumladungs-kompensierte Ströme gefunden, die um Größenordnungen die raumladungs-beschränkten Ströme bei der gleichen Spannung überschreiten.

Die Rekombination von injizierten Elektronen und Defektelelektronen führt zur Anregung des Fluoreszenzspektrums des Anthracens. Die Lichtintensität wächst linear mit der Stromstärke an, was auf direkte Bildung des ersten angeregten Singlett-Zustandes bei der Rekombination schließen läßt.

Problemstellung

An anderer Stelle¹ ist kürzlich der Mechanismus der Injektion von positiven Ladungsträgern aus Elektrolytlösungen in Anthracen eingehend diskutiert worden. Diese Analyse hat zur Voraussage der Möglichkeit geführt, aus elektrolytischen Kontakten negative Raumladungen in Anthracen zu injizieren, was experimentell bestätigt wurde². Dabei

* Auszugweise vorgetragen von W. MEHL auf der 64. Hauptversammlung der Deutschen Bunsen-Gesellschaft für Physikalische Chemie e.V. vom 27. bis 30. Mai 1965 in Innsbruck.

¹ W. MEHL, Ber. Bunsenges. physik. Chem. **69** (1965) 583.

² W. BÜCHNER und W. MEHL, Z. physik. Chem. Neue Folge **44** (1965) 376.

ist auch schon auf die Möglichkeit hingewiesen worden, von zwei Seiten einer Anthracenplatte gleichzeitig positive und negative Ladungsträger zu injizieren. Wir wollen hier über die Effekte berichten, die sich bei der Überlagerung der beiden Raumladungen ergeben.

Experimentelle Einzelheiten

Die Anthracen-Kristalle wurden nach der BRIDGEMAN-Methode gewonnen³. Als Ausgangssubstanz diente blau fluoreszierendes vorgereinigtes Material (Fluka „Für Szintillation“), das 20 mal durch

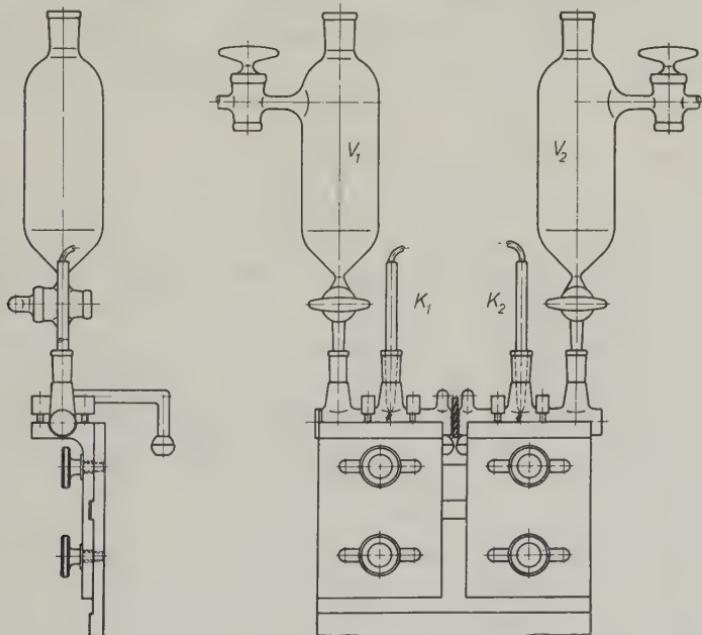


Abb. 1. Die Meßzelle

Zonenschmelzen nachgereinigt wurde. Etwa 2 mm dicke Platten, die parallel zur a,b -Ebene⁴ orientiert waren, wurden mit einer chemischen Säge aus den Kristallen herausgeschnitten. Es wurde dann noch Material von den Proben abgespalten, bis die Dicke auf mindestens 1 mm reduziert war.

Mit einem Epoxidharz wurden die Kristalle zwischen zwei aus Glas gebaute elektrolytische Halbzellen gekittet. Die Glaszellen waren

³ Siehe z. B. G. F. REYNOLDS in „Physics and Chemistry of the Organic Solid State“, Vol. 1, ed. D. FOX, M. M. LABES and A. WEISSBERGER, Interscience Publishers, New York (1963).

auf Schlitten aus Aluminium montiert, die auf einer Schiene aus dem gleichen Metall glitten und zum Einbau der Kristalle arretiert werden konnten (Abb. 1). Die zu untersuchenden Lösungen wurden in die Vorratsgefäß V_1 und V_2 gegeben, die es ermöglichten, die Lösungen in den Meßzellen rasch zu ersetzen. Die Meßspannung wurde an zwei Platin-Elektroden K_1 und K_2 gegeben. Dazu wurden Keithley Spannungsgeneratoren Typ 240 oder Typ 242 benutzt, der Strom wurde mit einem Keithley Elektrometer gemessen. Zur quantitativen Bestimmung der Lichtintensität wurde ein geeichter Photomultiplier Philips Typ 150 UVP benutzt. Die anderen Messungen der Lichtintensität wurden mit einem RCA Photomultiplier Typ IP21 vorgenommen. Während der Messung befanden sich die Zellen in einem geerdeten FARADAY-Käfig, es wurden abgeschirmte Kabel benutzt.

Injektion von Defektelelektronen

Da Anthracen bei Zimmertemperatur ein Isolator ist, können Redox-Reaktionen an Anthracen-Elektroden nur auf zwei Wegen erfolgen¹: Injektion von Elektronen in das „Elektronen-Band“⁴ oder Injektion von Defektelelektronen in das „Defektelelektronen-Band“⁴. Dabei liegt die gesamte angelegte Spannung im Innern des Halbleiters, so daß die elektrochemischen Vorgänge an der Grenzfläche von der angelegten Spannung unbeeinflußt werden. Folglich sollte ein Grenzstrom beobachtet werden, der identisch mit dem Austauschstrom für die jeweilige Redox-Reaktion ist. Bei der Injektion von Defektelelektronen wurden solche Grenzströme gefunden⁵. Es konnte gezeigt werden, daß für Redox-Systeme mit genügend positivem Redox-Potential die Austauschströme an der Anthracen-Elektrode von der gleichen Größenordnung sind wie die an der Platin-Elektrode¹.

HELFRICH und MARK^{6,7} haben elektrochemisch injizierte positive raumladungsbeschränkte Ströme benutzt, um folgende Aussagen über das Verhalten von Defektelelektronen in Anthracen zu erhalten: a) freie Defektelelektronen haben eine Beweglichkeit von $0,4 \text{ cm}^2/\text{V sec}$, b) die energetische Verteilung der Haftstellen für Defektelelektronen ist in einem gewissen Tiefenbereich exponentiell, c) die effektive Zustandsdichte des Defektelelektronen-Bandes ist etwa $4 \cdot 10^{21} \text{ cm}^{-3}$. Die von

⁴ O. H. LE BLANC JR., J. chem. Physics **35** (1961) 1275.

⁵ H. KALLMANN und M. POPE, J. chem. Physics **32** (1960) 300.

⁶ W. HELFRICH und P. MARK, Z. Physik **166** (1962) 370; **168** (1962) 495; **171** (1963) 527.

⁷ P. MARK und W. HELFRICH, J. appl. Physics **33** (1962) 205.

diesen Autoren für den raumladungsbeschränkten Strom gefundene Beziehung $i \cong V^n$ mit $n = 3$ wurde von uns nur gefunden, wenn der Kontakt aus rauchender konzentrierter Schwefelsäure (Oleum) bestand oder aus der zuerst von HELFRICH und SCHNEIDER⁸ zur Injektion von Defektelektronen benutzten Lösung von $AlCl_3$ in Nitromethan. Diese Lösung hat den großen Vorteil, daß sie vor dem Einfüllen in

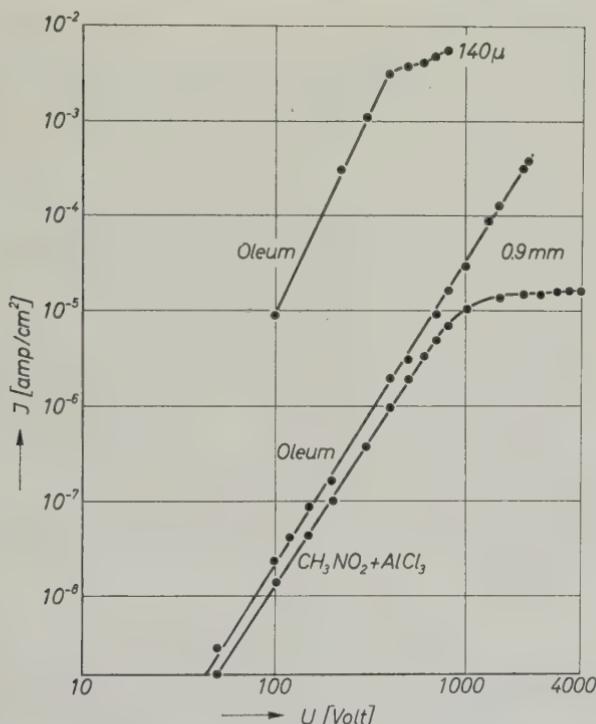


Abb. 2. Spannungsabhängigkeit des positiven Injektionsstroms bei Kontakten aus rauchender Schwefelsäure oder aus einer Lösung von $AlCl_3$ in Nitromethan

die Meßzelle mit Anthracen gesättigt werden kann, so daß der Anthracenkristall wenig angegriffen wird und hohe zeitliche Konstanz der Meßwerte gefunden wird.

Mit Oleum erhält man um Größenordnungen höhere Injektionsströme als bisher berichtet worden ist (Abb. 2). Die Kristalle werden aber stark angegriffen, und es bildet sich bei 1 mm starken Kristallen nach 50 — 100 Minuten ein Kurzschluß.

⁸ W. HELFRICH und W. G. SCHNEIDER, Phys. Rev. Letters **14** (1965) 229.

Injektion von Elektronen

Es wurde gleichzeitig und unabhängig voneinander von HELFRICH und SCHNEIDER⁸ und von BÜCHNER und MEHL² gezeigt, daß Elektronen in Anthracenkristalle injiziert werden können aus den Lösungen von Anthracen-Anionen oder aus den blauen Lösungen, die entstehen, wenn Alkalimetalle in gewissen Solventien wie z.B. Aminen oder Äthern⁹ aufgelöst werden.

Die Lösungen wirken stark reduzierend, an der Oberfläche des Anthracens werden also die Bänder stark nach unten gebogen, das Elektronen-Band kommt in die Nähe des FERMI-Niveaus und Injektion von Elektronen in dieses Band ist möglich¹⁰. Bei unseren Messungen wurde eine Lösung von Lithium in Äthylendiamin (ADN) benutzt. Die chemischen Prozesse an der Anthracenoberfläche, welche die Injektion von Elektronen begleiten, sind noch unbekannt. Abb. 3 zeigt eine Strom-Spannungs-Kurve, die mit der in Abb. 1 gezeigten Zelle aufgenommen wurde. Als „OHMScher Kontakt“¹¹ diente eine Lösung von 1 g Lithium in 100 cm³ ADN, das mit Anthracen gesättigt war. Der zweite, blockierende Kontakt bestand aus einer 0,2 molaren wäßrigen NaCl-Lösung. Die Kurve hat die von der Theorie für raumladungsbeschränkte Ströme^{11,12} vorausgesagte Form: Auf einen sehr steil ansteigenden Kurventeil („trap filled Limit“) folgt ein Gebiet, in dem der Strom quadratisch mit der angelegten Spannung ansteigt. Wenn Meßwerte aus diesem Bereich in das CHILDSche Gesetz $i = 10^{-12} \varepsilon \mu \frac{V^2}{d^3}$ eingesetzt werden, so erhält man $\mu = 0,15$ (für $\varepsilon = 3,4$), dabei ist d der Elektrodenabstand, V ist die angelegte Spannung, ε ist die Dielektrizitätskonstante und μ ist die Beweglichkeit der Ladungsträger im praktischen Maßsystem). Dieser Wert ist mit dem von KEPLER¹³ auf andere Weise gefundenem Betrag $\mu = 0,3$ zu vergleichen. Da die quadratische Spannungsabhängigkeit also dem CHILDSchen Gesetz gehorcht, ist bewiesen, daß in diesem Bereich eine freie Raumladung von Elektronen vorliegt.

Wenn die angelegte Spannung unter dem Wert liegt, der für das Erreichen von freien Raumladungen notwendig ist, liegt die Dichte

⁸ M. C. R. SYMONS, Quarterly Reviews (chem. Soc., London) **13** (1959) 99.

¹⁰ J. M. HALE und W. MEHL, "Surface Science" (1966).

¹¹ A. ROSE, "Concepts in Photoconductivity and Allied Problems". Interscience, New York (1963).

¹² M. A. LAMPERT, Report in Progress on Physics. Vol. XXVII, p. 329 (1964).

¹³ R. G. KEPLER, Phys. Rev. **119**, (1960) 1226.

der injizierten freien Elektronen n unter der der Haftstellen n_t ; $n < n_t$. Die meisten injizierten Elektronen befinden sich dann in Haftstellen und können keinen Beitrag zum Strom liefern. Die Größe und die Spannungs-Abhängigkeit des Stroms wird dann durch die Dichte und die Energieverteilung der Haftstellen bestimmt.

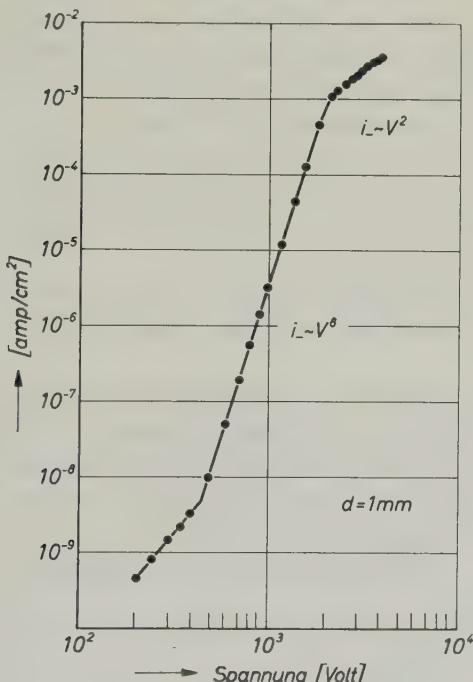


Abb. 3. Spannungsabhängigkeit des negativen raumladungs-beschränkten Stroms

Mit steigender Spannung werden mehr Elektronen in den Kristall gezwungen, bis von einer kritischen Spannung V_{TFL} an $n > n_t$ und der Strom dem CHILDSchen Gesetz folgt.

Nach LAMPERT¹² gilt für V_{TFL} :

$$V_{TFL} = \frac{e n_t d^2}{2 \epsilon} . \quad (1)$$

Einsetzen der Daten aus Abb. 3 in diesen Ausdruck gibt

$$n_t \simeq 10^{12} \text{ cm}^{-3}.$$

Die Dichte der Haftstellen für Elektronen in Anthracen gleicht also den von MANY, WEISZ und SIMHONY¹⁴ für Defektelektronen bei Jod

¹⁴ A. MANY, S. Z. WEISZ und M. SIMHONY, Phys. Rev. **126** (1962) 1989.

und HEILMEIER und WARFIELD¹⁵ für Elektronen bei Phthalocyanin gefundenen Werten und liegt um mehrere Größenordnungen unter den für andere Systeme berichteten Werten¹⁶.

Doppelinjektion

In der in Abb. 1 gezeigten Anordnung wurde die eine Halbzelle mit dem Elektronen-Donor (Lösung von Lithium in Äthylendiamin), die andere Halbzelle mit dem Elektronen-Akzeptor (z. B. Oleum) gefüllt. Nach Anlegen eines elektrischen Feldes, das so gepolt ist, daß die Platinenelektrode in der Donor-Lösung negativ und die in der Akzeptor-Lösung positiv ist, werden dann gleichzeitig Elektronen und Defektelektronen in den Kristall injiziert. Dabei werden zwei auffällige Effekte beobachtet:

1. Der bei Doppelinjektion gemessene Strom ist um eine bis drei Größenordnungen höher als der positive oder negative raumladungsbeschränkte Strom.

2. Der Anthracenkristall strahlt blauweißes Licht aus.

Diese beiden Effekte sind eine direkte Folge der beiden wichtigsten Unterschiede zwischen den raumladungs-beschränkten Strömen bei Injektion von Ladungsträgern eines Vorzeichens und den als Folge von Doppelinjektion auftretenden Strömen¹²:

1. Mehr oder weniger vollkommene Kompensation der beiden Raumladungen.
2. Rekombination der Ladungsträger, was in unserem Falle zur Lichtemission führt.

Raumladungs-kompensierte Ströme

Die bei der Doppelinjektion gemessenen Strom-Spannungs-Kurven sollen in einer folgenden Veröffentlichung noch genauer behandelt werden¹⁷. Hier wollen wir uns mit einer qualitativen Diskussion begnügen.

Die in Abb. 4a bis 4c gezeigten Stromspannungskurven wurden auf folgende Weise gewonnen:

Zunächst wurde die Spannungsabhängigkeit des negativen raumladungs-beschränkten Stromes bestimmt, wobei eine 0,2 m NaCl-

¹⁵ G. H. HEILMEIER und G. WARFIELD, J. chem. Physics 38 (1963) 163.

¹⁶ R. H. BUBE, "Photoconductivity of Solids". John Wiley & Sons, Inc., New York (1960).

¹⁷ W. MEHL und J. M. HALE, Veröffentlichung in Vorbereitung.

Lösung als zweiter Kontakt diente. Sodann wurde der Doppelinjektionsstrom gleichzeitig mit der Lichtintensität (siehe nächsten Abschnitt) gemessen. Zuletzt wurde der positive raumladungs-beschränkte Strom gemessen, als zweiter Kontakt diente wiederum eine wäßrige 0,2 m $NaCl$ -Lösung. [Bei der Messung mit $IrCl_6^{2-}$ (Abb. 4b) sinkt der

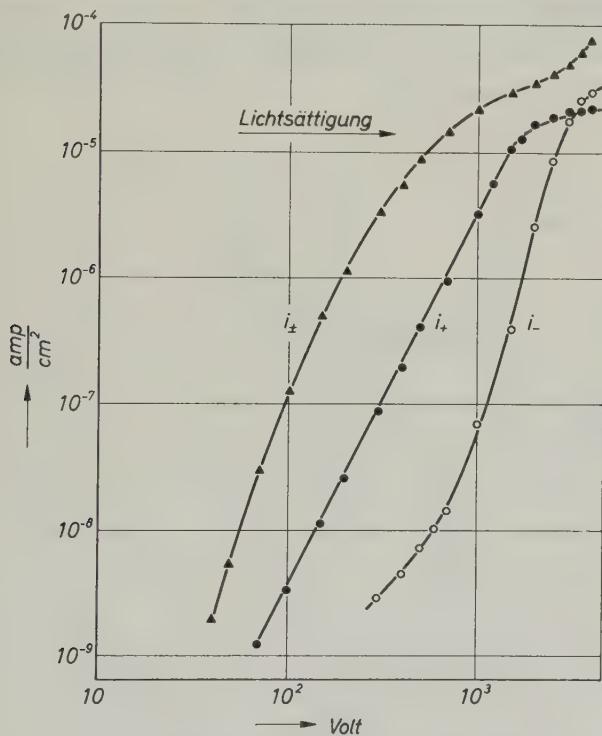


Abb. 4a-c. Spannungsabhängigkeit von raumladungs-kompensierten sowie positiven und negativen raumladungs-beschränkten Strömen bei verschiedenen Kontakten

Abb. 4a. Akzeptor: $AlCl_3$ in CH_3NO_2 , Donor: Li in $(CH_2)_2(NH_2)_2$

positive Strom zeitlich ab, deswegen liegt der Grenzwert der Lichtintensität höher als der später gemessene Grenzwert für den positiven Kontakt.]

Man kann im Stromverlauf vier charakteristische Spannungsbereiche erkennen (Abb. 4a bis 4c):

1. Bei niedrigen Spannungen steigt der Strom steil an: $i \cong V^n$ mit $n = 5$ bis 10.

2. Bei hohen Stromstärken, bevor der Sättigungswert für den positiven Kontakt erreicht wird, folgt die Kurve einem $i \sim V^3$ Gesetz. Dies gilt insbesondere, wenn Oleum die Anode ist.
3. Wenn der Sättigungswert für den Anodenstrom erreicht wird, beobachtet man einen Wendepunkt. Die Steigung der Kurve nimmt ab, bis sie schließlich
4. mit dem von der Kathode injizierten negativen raumladungsbeschränkten Strom identisch ist.

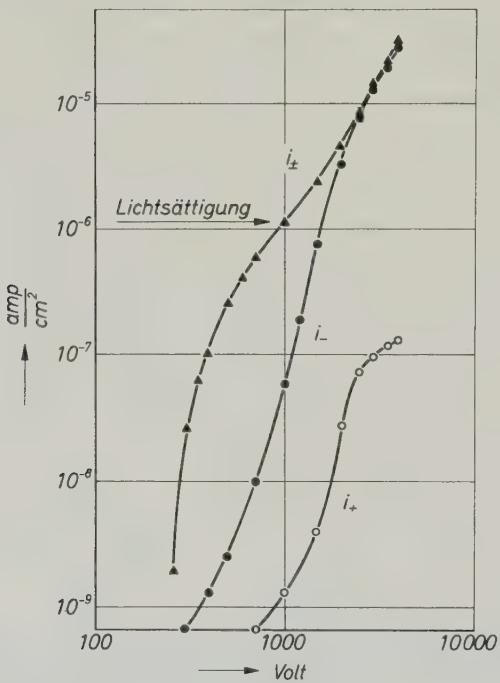


Abb. 4b. Akzeptor: 0,1 n $IrCl_6^{2-}$ in 0,5 n HCl , Donor: Li in $(CH_2)_2(NH_2)_2$

Solange beide Kontakte OHMSches Verhalten zeigen, befinden sich an der Kathode nur negative und an der Anode nur positive Ladungen¹². Positive und negative Ladungen müssen also einen endlichen Weg zurücklegen, bevor sie miteinander in Kontakt treten können. Eine vollständige Neutralisation ist schon aus diesem Grunde nicht möglich.

Der einzige Fall der Doppelinjektion, der bisher gut verstanden wird, ist der Fall, daß die Dichte der injizierten Ladungsträger die der Haftstellen übersteigt und freie Ladungen miteinander in Wechsel-

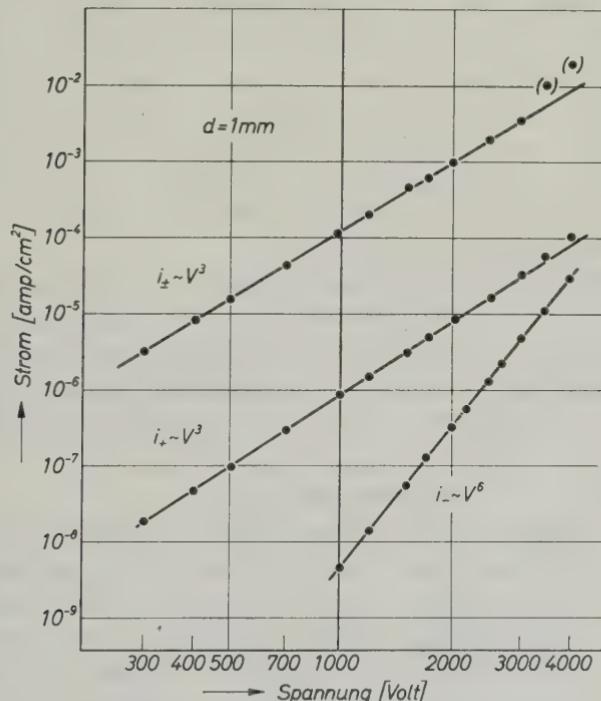
wirkung treten; dabei wird annähernd Neutralität erreicht („injiziertes Plasma“). Für diesen Fall gilt nach LAMPERT¹²:

$$i = \frac{125}{18} \varepsilon \tau \mu_n \mu_p V^3/d^5, \quad (2)$$

wobei τ die mittlere freie Lebensdauer der injizierten Ladungsträger ist.

Falls die mittlere freie Lebensdauer der Ladungsträger durch bimolekulare Rekombination begrenzt wird, ändert sich τ mit der Dichte der Ladungsträger nach

$$\tau = (\langle v \sigma_R \rangle \bar{n})^{-1}. \quad (3)$$



[Abb. 4c*. Akzeptor: Oleum, Donor: Li in $(CH_2)_2(NH_2)_2$

Dabei ist v die relative Geschwindigkeit zwischen Elektronen und Defektelektronen, σ_R ist der Wirkungsquerschnitt für bimolekulare Rekombination¹¹ und $\langle \rangle$ bedeutet das Mittel über die Geschwindigkeitsverteilung.

* Die beiden eingeklammerten Meßwerte sind schwierig zu bestimmen, da der Strom, offensichtlich wegen lokaler Erhitzung, rasch ansteigt. Es können Ströme bis zu 200 mA/cm² gemessen werden, jedoch zerbricht der Kristall sehr schnell.

Aus (2) und (3) ergibt sich¹⁸:

$$i = \left(\frac{9\pi}{8} \right)^{1/2} \left(\frac{\mu_p \mu_n (\mu_p + \mu_n)}{\mu_0} \right)^{1/2} \frac{V^2}{d^3}$$

mit

$$\mu_0 = \frac{\varepsilon \langle v \sigma_R \rangle}{2 e_0} .$$

Während es bei Anlegen einer genügend hohen Spannung ($E \geq 2 \cdot 10^4$ V/cm) gelingt, eine Raumladung von freien Elektronen in Anthracen zu injizieren, ist bei allen bisher benutzten Systemen die Dichte der injizierten Defektelektronen kleiner als die der Haftstellen, so daß sie zumindest teilweise von Haftstellen eingefangen werden. Daher ist auch die bei allen Meßkurven (Abb. 4a bis 4c) kurz vor dem Erreichen des Sättigungsstromes der Anode angedeutete und bei Verwendung von Oleum als Anode klar zu erkennende Beziehung $i \sim V^3$ nicht als eine Bestätigung der LAMPERTSchen Beziehung für injiziertes Plasma zu werten. Es ist vielmehr anzunehmen, daß auch die Strom-Spannungs-Kurve der Doppelinjektion von der Verteilung von Haftstellen bestimmt wird.

Sobald der Anoden-Kontakt sich sättigt, wird der Strom hier bei wachsender Spannung in steigendem Maße von Elektronen getragen¹⁷. Gleichzeitig überwiegt in wachsendem Umfange die negative Raumladung im Innern des Kristalles, und die Strom-Spannungs-Kurve geht in die für den negativen raumladungs-beschränkten Strom über (Abb. 4b).

Rekombinationen

Bei den Doppelinjektions-Versuchen wurde bemerkt, daß der Kristall aufleuchtete und blauweißes Licht ausstrahlte, das besonders in einem Band zwischen den beiden Kontakten konzentriert war. Spätere Versuche mit 4 bis 5 mm dicken Kristallen zeigten klar, daß die Intensität des Lichtes von der Anode her abnahm und daß das Lichtbündel sich nur über einen Teil der Entfernung bis zur Kathode erstreckte*. Die Elektrolumineszenz konnte mit einem RCA Typ IP 21 Photomultiplier bis herunter zu den niedrigsten angelegten Feldstärken ($5 \cdot 10^2$ Volt/cm) beobachtet werden.

An einer flachen Kristallscheibe, die 2 mm dick war und einen Durchmesser von 20 mm hatte, wurde mit einem Monochromator (Zeiss M4 QIII) nacheinander zunächst das mit UV-Licht angeregte

* Unabhängig von uns haben W. HELFRICH und W. G. SCHNEIDER⁸ kürzlich in einem ähnlichen System die gleiche Beobachtung gemacht.

¹⁸ R. H. PARMENTER und W. RUPPEL, J. appl. Physics **30** (1959) 1548.

Fluoreszenzspektrum des Anthracens und dann das Spektrum der Elektrolumineszenz gemessen. Es wurde festgestellt, daß die beiden Spektren identisch miteinander sind.

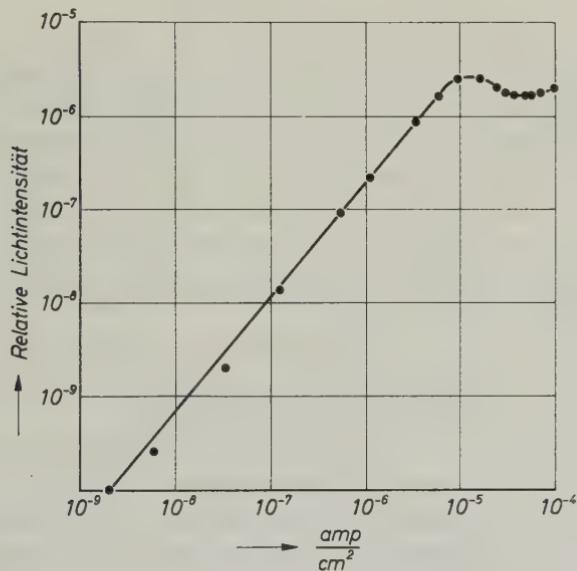


Abb. 5. Stromabhängigkeit der Lichtintensität

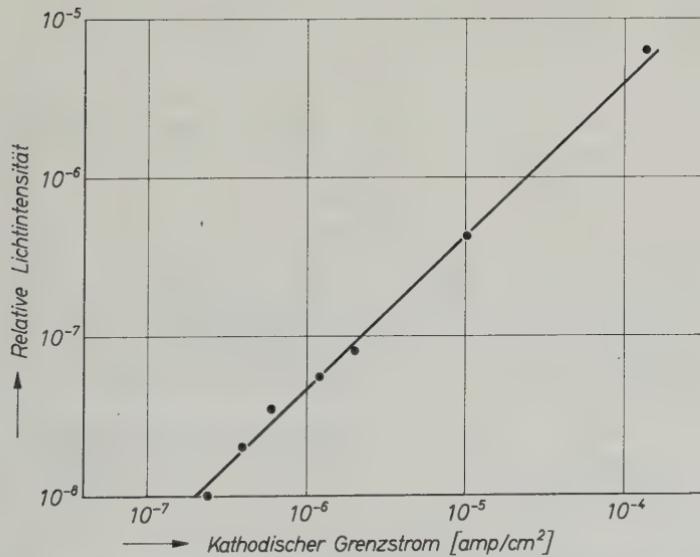


Abb. 6. Abhängigkeit des Grenzwertes der Lichtintensität vom Sättigungsstrom der Anode

Damit ist bewiesen, daß die gleichzeitige Injektion von positiven und negativen Ladungen in einen Anthracenkristall zur Bildung von Singlet-Exzitonen führt, deren Übergang in den Grundzustand die Emission des Fluoreszenzspektrums hervorruft.

Weitere Messungen ergaben, daß von den kleinsten zuverlässig meßbaren Strömen (etwa 10^{-9} A/cm²) an die Lichtintensität linear mit der Stromstärke anwuchs. Sobald der Sättigungsstrom für den Anodenkontakt erreicht war, sättigte sich auch die Lichtintensität, obwohl der Doppelinjektionsstrom mit steigender Spannung noch weiter anwuchs (Abb. 5). Dieses Ergebnis wird durch Abb. 6 bestätigt, wo die in einer Reihe von Versuchen ermittelten Sättigungswerte für die Lichtintensität gegen die entsprechenden Grenzwerte des positiven Injektionsstroms aufgetragen sind.

Diese Befunde lassen sich zwanglos mit der Annahme erklären, daß Elektronen und Defektelelektronen zu Singlet-Exzitonen rekombinieren, die dann in den Grundzustand übergehen.

Die Bestimmung der Quantenausbeute dieses Vorganges ist außerordentlich schwierig, denn die Verteilung der Lichtenergie auf den Raumwinkel ist wegen innerer Reflexion in der Anthracenplatte sehr asymmetrisch, außerdem sind die Kontaktflächen mit den stark gefärbten Elektrolyten bedeckt, so daß die Unsicherheit der Messung beträchtlich ist. Die Geometrie der Anordnung wurde zunächst bei optischer Anregung der Fluoreszenz gemessen. Es zeigte sich, daß nur 1% der ausgestrahlten Lichtmenge vom Photomultiplier registriert wurde, die Fehlergrenzen lagen dementsprechend hoch. Nach unseren Messungen schätzen wir, daß 1 bis 100% der injizierten Ladungsträger zu den blauen Photonen des Anthracens rekombinieren.

Zu diesen Festkörper-Untersuchungen analoge Versuche sind kürzlich von HOIJTINK¹⁹, HERCULES²⁰ und VISCO und CHANDROSS²¹ angestellt worden. In geeigneten Lösungsmitteln wurden positive und negative Ionen von kondensierten Kohlenwasserstoffen, unter anderem auch Anthracen, nebeneinander hergestellt. Die beiden Ionenarten reagieren miteinander unter Lichtemission, wobei vermutlich Dimere gebildet werden.

Unser Dank gebührt Frl. Eva POBITSCHKA für tatkräftige Mitarbeit bei den Messungen und Herrn G. DUCCINI für das Züchten und Schneiden der Kristalle.

¹⁹ G. J. HOIJTINK, persönliche Mitteilung.

²⁰ D. M. HERCULES, Science [Washington] **145** (1964) 808.

²¹ R. E. VISCO und E. A. CHANDROSS, J. Amer. chem. Soc. **86** (1964) 5350.

Zur Kinetik anionischer Polymerisationsvorgänge

III. Die Polymerisation von Styrol in Tetrahydropyran

Von

W. K. R. BARNIKOL* und **G. V. SCHULZ**

Institut für physikalische Chemie der Universität Mainz

Mit 10 Abbildungen im Text

(Eingegangen am 28. Juli 1965)

Zusammenfassung

Die anionische Polymerisation des Styrols verläuft in Tetrahydropyran (THP) um mehr als eine Größenordnung langsamer als in Tetrahydrofuran (THF), jedoch ist der Mechanismus in beiden Fällen gleich. Die Polymerisation verläuft nebeneinander über das Ionenpaar und das freie Anion (Schema I). Es werden die Geschwindigkeitskonstanten beider Reaktionswege sowie ihre Abhängigkeit von der Temperatur bestimmt. Die Temperaturabhängigkeit der Wachstumskonstante für das Ionenpaar ($k_w(\pm)$) legt den Schluß nahe, daß dieses in zwei miteinander im Gleichgewicht stehenden Formen vorkommt (Schema II). Die Molekulargewichtsverteilungen der Polymerisate sind sehr eng und kommen, wenn die Polymerisation über das freie Anion unterdrückt wird, einer Poisson-Verteilung nahe.

I. Einleitung

In vorangegangenen Arbeiten wurde gezeigt, daß die anionische durch Natriumnaphthalin angeregte Polymerisation des Styrols in Tetrahydrofuran (THF) nebeneinander auf zwei Wegen verläuft: Über das Ionenpaar und über das Polystyrylanion¹⁻⁴. Beide Formen

* Dissertation, Mainz 1964 (D 77).

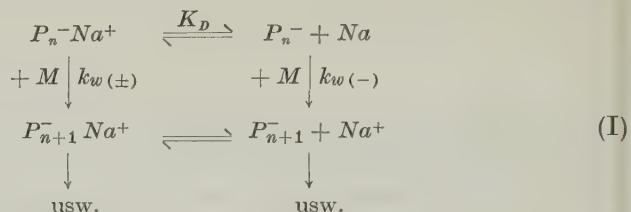
¹ H. HOSTALKA, R. V. FIGINI und G. V. SCHULZ, Makromolekulare Chem. **71** (1964) 198.

² D. N. BATTACHARYYA, C. L. LEE, J. SMID und M. SZWARC, Polymer **5** (1964) 53.

³ H. HOSTALKA und G. V. SCHULZ, Polymer Letters **3** (1965) 75.

⁴ H. HOSTALKA und G. V. SCHULZ, Z. physik. Chem. Neue Folge **45** (1965) 286.

stehen miteinander im Gleichgewicht, so daß man folgendes Schema aufstellen kann:



Hierin bedeuten $P_n^- Na^+$ bzw. P_n^- das Polystyryl-Natrium-Ionenpaar bzw. das Polystyryl-Anion mit dem Polymerisationsgrad n . Die Dissoziationskonstante K_D in THF wurde zu $4 \cdot 10^{-8}$ Mol/l und die beiden Geschwindigkeitskonstanten des Kettenwachstums $k_{w(\pm)}$ bzw. $k_{w(-)}$ zu $2,2 \cdot 10^2$ bzw. $1,3 \cdot 10^5$ l Mol $^{-1}$ sec $^{-1}$ bestimmt⁵.

In Tetrahydropyran verläuft die Polymerisation erheblich langsamer⁶. Die hier mitgeteilten Versuche sollten die Frage klären, ob der Unterschied zwischen den beiden Lösungsmitteln prinzipiell oder nur graduell ist. Es zeigte sich, daß letzteres der Fall ist. Der Mechanismus ist in beiden Lösungsmitteln gleich, nur die Konstanten K_D , $k_{w(\pm)}$ und $k_{w(-)}$ sind in THP niedriger als in THF.

Vergleicht man die Geschwindigkeitskonstanten in THF, THP und Dioxan, so stellt man einen unverhältnismäßig großen Einfluß dieser drei untereinander verwandten Lösungsmittel fest. Ferner fällt auf, daß die Addition an das Ionenpaar in THF scheinbar ohne Aktivierungsenergie und in THP mit auffallend niedriger Aktivierungsenergie verläuft. Man kann alle Befunde unter der Annahme verstehen, daß das Ionenpaar in (mindestens) zwei Formen vorkommt, deren Gleichgewicht stark vom Lösungsmittel und der Temperatur abhängt.

Die durch Fällungschromatographie bestimmten Molekulargewichtsverteilungen sind hier eng. Sie werden im Zusammenhang mit dem Reaktionsmechanismus und der Versuchsmethode untersucht.

Die experimentellen Methoden schließen sich an die für THF als Lösungsmittel ausgearbeiteten an. Da jedoch die Geschwindigkeit in

⁵ Zu den gleichen Ergebnissen kamen BATTACHARYYA, SMID, LEE und SZWARC [J. physic. Chem. 30 (1965) 612]. Ihre Werte für die Konstanten weichen von unseren etwas ab, was wahrscheinlich an den etwas anderen Reaktionsbedingungen liegt. Vgl. J. Pol. Sci. B 3 (1965) (im Druck).

⁶ W. K. R. BARNIKOL und G. V. SCHULZ, Makromolekulare Chem. 68 (1963) 211.

THP wesentlich geringer ist, wurde die Polymerisation nicht im Strömungsrohr⁷ sondern im Kolben mit Probeentnahmen durchgeführt. Ein Teil der Ergebnisse ist a.a.O.⁸ publiziert worden.

II. Versuchsmethodik

Die Apparatur ist schematisch in Abb. 1 dargestellt. Sie besteht aus Jenaer Geräteglas G 20. Jeder Kolben war nach außen durch einen Doppelverschluß (*F*) abgedichtet, der in Abb. 2a dargestellt ist. Der untere kleine Schliff hat eine

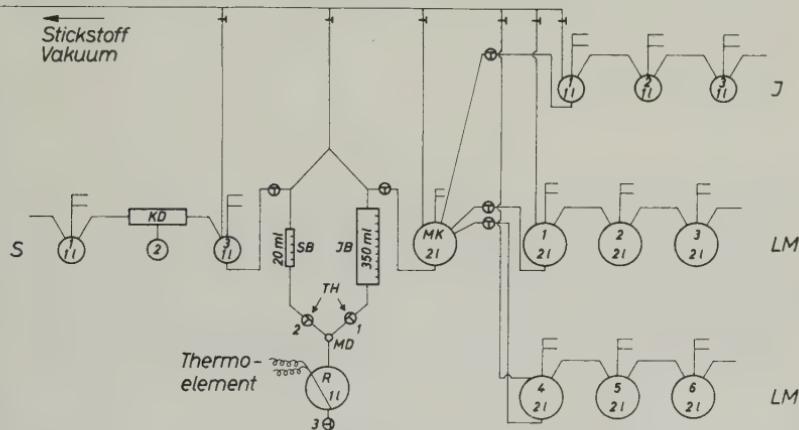


Abb. 1. Schematischer Aufbau der Apparatur

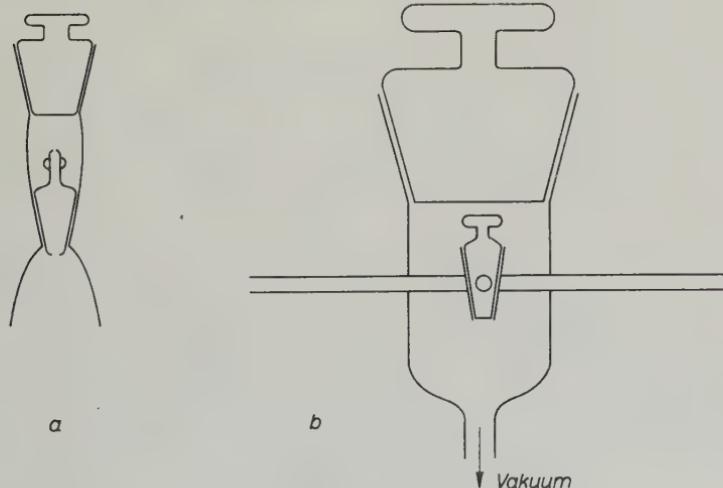


Abb. 2. Doppelverschluß *F* und Trennhahn *T*

⁷ R. V. FIGINI, H. HOSTALKA, K. HURM, G. LÖHR und G. V. SCHULZ, Z. physik. Chem. Neue Folge **45** (1965) 269.

⁸ W. K. R. BARNIKOL und G. V. SCHULZ, Makromol. Chem. **86** (1965) 298.

kleine Durchbohrung, damit der Raum zwischen den beiden Schlitzen evakuiert werden kann. Der obere Schliff ist mit Silikonfett gedichtet. Die Trennhähne T waren glasgemantelte Teflonhähne. Der Glasmantel sorgte für sicheren Vakuumabschluß und das Teflon bewahrte die Lösungen vor Fett (vgl. Abb. 2b).

Um das Styrol noch schärfer als mit Calciumhydrid zu entwässern, haben wir eine Vorrichtung gebaut, mit welcher wir es über einen Kaliumspiegel destillieren konnten. Dazu dient die Kaliumdestillation KD . Beim Füllen der Apparatur kommt in den Kolben S_2 ein Stück Kalium. Vor der Destillation des Styrols von S_1 nach S_3 wird das Kalium in das zweite Rohr auf Raschigringe sublimiert. Bei der nun folgenden Styroldestillation polymerisiert das Monomere etwas an, und das Glas wird handwarm. Es ist zweckmäßig, wenn man mit dem Föhn etwas kühl.

Durchführung der Versuche. Zur Vorbereitung eines Versuches wird die Apparatur dreimal unter Ausheizen mit leuchtender Bunsenflamme evakuiert und mit Stickstoff gespült. Den Stickstoff haben wir von der Firma Osram bezogen. Er sollte etwa $10^{-4}\%$ Sauerstoff haben. Zur Entfernung der Feuchtigkeit haben wir den Stickstoff durch eine Spirale geleitet, die mit flüssiger Luft gekühlt war, und dann durch eine Ketyllösung, die sich folgendermaßen zusammensetzt: 10 g Benzophenon, 20 ml Anisol, 40 ml Toluol, 2 g Kalium. Die aus dieser Lösung mitgerissenen Dämpfe wurden mit Methanol und Trocken-eis ausgefroren. Das Vakuum wurde mit einer Oldiffusionspumpe erzeugt.

Bevor die notwendigen Substanzen unter entgegenströmendem Stickstoff in die Apparatur kamen, wurden sie auf übliche Art vorgereinigt. Das Styrol wurde in einer Kolonne destilliert, das Tetrahydropyran über Natrium absolutiert. Das Natrium und die Initiatorkohlenwasserstoffe brauchen nicht vorgereinigt zu werden. Die Apparatur wurde auf folgende Weise beschickt:

S_1 : Styrol, Calciumhydrid

S_2 : Kalium

I_3 : Tetrahydropyran, Natrium, Naphthalin

I_2 : Natrium, Naphthalin

I_1 : Natrium, Naphthalin

LM_2 , LM_3 , LM_5 , LM_6 : Natrium, Naphthalin, Tetrahydropyran

MK : eventuell Natriumtetraphenylborat.

Im Vakuum bei Zimmertemperatur wurde das Styrol wie oben beschrieben von S_1 nach S_3 destilliert, nachdem es einen Tag mit gepulvertem Calciumhydrid gerührt worden war. Inzwischen bildete sich in den Kolben I_3 , LM_2 , LM_3 , LM_5 und LM_6 der tiefgefärbte Initiator zum Absolutieren des Tetrahydropyrans. Das Lösungsmittel in I_3 wurde nochmal in I_2 absolutiert, ehe sich in I_1 der Initiator zur Polymerisation bildete. Aus den Kolben LM_2 und LM_3 wurde Tetrahydropyran nach LM_1 destilliert und ebenso aus LM_5 und LM_6 nach LM_4 . Der letzte Vorgang wurde, wenn das Lösungsmittel in LM_1 und LM_4 verbraucht war, wiederholt. In dem Mischkolben MK wurde visuell mit dem Initiator aus I_1 und dem Tetrahydropyran aus LM_1 und LM_4 die benötigte Konzentration an Initiator eingestellt. Die Lösungen wurden mit einem Hilfs-vakuumsystem, das in dem Schema nicht eingezeichnet ist, von einem Kolben zum anderen gedrückt. Aus MK wurde der gemischte Initiator (etwa 250 ml) in die geeichte Initiatorbürette IB und die nötige Menge Styrol (etwa 10 ml)

aus S_3 in die geeichte Styrolbürette SB geleitet. Beide Büretten und das Reaktionsgefäß R waren temperiert. Der Kolben R wurde ausgepumpt, zu einer bestimmten Zeit die beiden Hähne TH_1 und TH_2 geöffnet und Initiator und Monomeres in der Mischdüse MD gemischt. Die Einlaufrohre sind so bemessen, daß beide Komponenten etwa eine Sekunde brauchen, um die Mischdüse zu passieren. Die Zeit für das Monomere war etwas kürzer, damit lokal keine zu großen Konzentrationen des Monomeren auftreten. Nach bestimmten Zeiten wurden dem Reaktionskolben über TH_3 aliquote Mengen entnommen. Diese strömten in Alkohol ein und wurden dadurch sofort abgebrochen.

Polymerisationsgrad und dessen Verteilung. Der Polymerisationsgrad wurde viskosimetrisch bestimmt. Die Viskositätszahl (STAUDINGER-Index) berechneten wir nach der Gleichung⁹

$$[\eta] = \frac{\eta_{sp}}{c(1 + 0,28 \eta_{sp})}, \quad (1)$$

wo η_{sp} die spezifische Viskosität und c die Konzentration des Polymeren ist. Aus $[\eta]$ ergibt sich der Polymerisationsgrad P_η nach der von MEYERHOFF¹⁰ aus einer großen Anzahl von Einzelmessungen aufgestellten Eichfunktion.

Die Molekulargewichtsverteilung wurde durch Fällungschromatographie in einer Apparatur nach MEYERHOFF und ROMATOWSKI¹¹ bestimmt.

Die Konzentration der aktiven Kettenenden c^* wurde, wie früher beschrieben, aus dem Umsatz x_p und dem Polymerisationsgrad bestimmt, wobei die Gleichung

$$c^* = x_p [M]_0 (2 - m_1)/P_w \quad (2)$$

benutzt wurde. Hierin ist $[M]_0$ die Anfangskonzentration des Monomeren und m_1 der Gewichtsbruch der einseitig wachsenden Moleküle. Das Gewichtsmittel des Polymerisationsgrades P_w kann man bei diesen Versuchen ohne erheblichen Fehler durch den viskosimetrisch bestimmten Polymerisationsgrad P_η ersetzen. Gleichung (2) setzt voraus, daß die aktiven Zentren gleich zu Beginn der Polymerisation dimerisieren. Durch Verunreinigung des Monomeren wird bei der Mischung ein Teil der Zentren zerstört. So entstehen einseitig und zweiseitig gewachsene Polymere, deren Polymerisationsgrade sich wie 1:2 verhalten. Außerdem setzt Gleichung (2) voraus, daß die Verteilung beider Maxima sehr eng ist. In Abschnitt IV werden diese Annahmen anhand von Molekulargewichtsverteilungen als zutreffend erwiesen.

III. Allgemeine kinetische Analyse und Meßergebnisse

Die Polymerisation ist ein bimolekularer Prozeß zwischen den aktiven Kettenenden und dem Monomeren, also deren Konzentrationen c^* und $[M]$ proportional. Daraus ergibt sich für die Bruttogeschwindigkeit

$$-d[M]/dt = \bar{k}_w c^*[M]. \quad (3)$$

⁹ G. V. SCHULZ und F. BLASCHKE, J. prakt. Chem. **158** (1941) 30.

¹⁰ G. MEYERHOFF, Z. physik. Chem. Neue Folge **23** (1960) 100.

¹¹ G. MEYERHOFF und J. ROMATOWSKI, Makromolekulare Chem. **74** (1964)

Gleichung (3) geht in eine Gleichung erster Ordnung über, wenn man c^* als zeitlich konstant ansieht. In diesem Fall kann man die Wachstumskonstante \bar{k}_w aus dem zeitlichen Verlauf der Reaktion nach der Gleichung

$$\bar{k}_w = \frac{\ln ([M]_0/[M])}{t c^*} \quad (4)$$

ausrechnen.

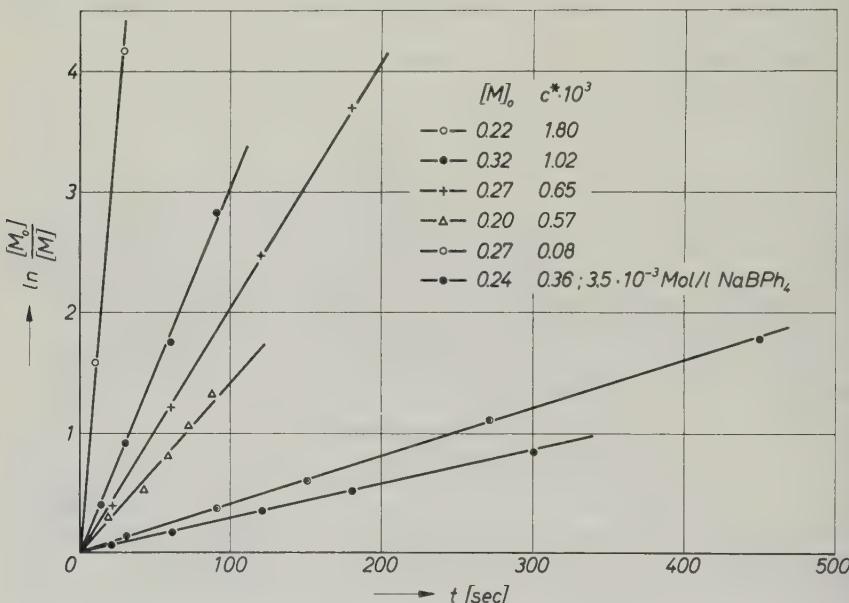


Abb. 3. Polymerisationsverläufe nach der ersten Ordnung aufgetragen (bei 0°C)

Die Prüfung der Voraussetzungen für die Anwendbarkeit von Gl. (4) geschah wie früher^{1,4,6} durch Aufnahme der Zeit-Umsatzkurven und durch Messung des Polymerisationsgrades in Abhängigkeit vom Umsatz. Abb. 3 zeigt an einigen typischen Reaktionsläufen, daß die Reaktion auch unter stark varierten Bedingungen zeitlich nach der ersten Ordnung verläuft. Daraus ist zu schließen, daß sich c^* während der Polymerisation nicht verändert.

In Abb. 4 ist für einige Versuchsserien die Zunahme des Polymerisationsgrades mit dem Umsatz dargestellt. Die Punkte weichen von der Geraden nach höheren Polymerisationsgraden etwas ab, weil P_n statt des Zahlenmittels \bar{P}_n aufgetragen ist (siehe auch Abschnitt IV). Der lineare Anstieg zeigt, daß der Fortgang der Polymerisation identisch mit dem Wachstum der Polymermoleküle ist. Es findet also

keine Übertragungsreaktion statt, so daß für die Bestimmung von c^* Gl. (2) anwendbar ist.

Ausrechnung der Geschwindigkeitskonstanten nach Gl. (4) zeigt, daß die Polymerisation in THP um ein bis zwei Größenordnungen langsamer verläuft als in THF. Aus den früheren Versuchen⁶ war jedoch noch nicht zu erkennen, ob ein prinzipieller oder nur ein gradueller Unterschied zwischen diesen beiden Lösungsmitteln besteht, d.h. ob auch in THP ein Anstieg der Bruttogeschwindigkeitskonstante \bar{k}_w bei fallender Konzentration der aktiven Ketten auftritt. Hierzu war es nötig, kinetische Messungen bis herunter zu sehr kleinen Werten von c^* zu machen. In Tab. 1 sind derartige Messungen bis zur Größenordnung 10^{-5} Mol/l zusammengestellt. Es zeigt sich, daß analog wie beim THF die Bruttogeschwindigkeitskonstante bei abfallender Konzentration der aktiven Kettenenden stark zunimmt.

Tab. 1 zeigt ferner, daß Zusatz des Elektrolyten Natriumtetraphenylborat die Geschwindigkeit herabsetzt. Hieraus ist zu schließen, daß ebenso wie in Tetrahydrofuran ein Zweiwegmechanismus vorliegt. Das Polystyrylnatrium dissoziiert zu einem (geringen) Teil in die Ionen, wobei das Polystyrylanion sehr viel schneller mit dem Monomeren reagiert als die undissozierte Verbindung. In Abb. 5 sind die Zahlenwerte aus Tab. 1 aufgetragen.

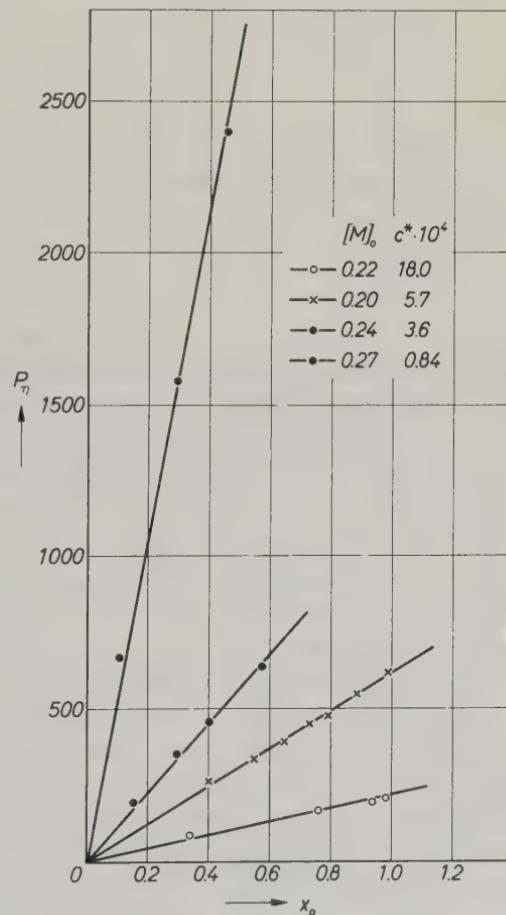


Abb. 4. Polymerisationsgrad in Abhängigkeit vom Umsatz $x_p = 1 - [M]/[M]_0$ unter verschiedenen Bedingungen bei 0°C (● Zusatz von $3.5 \cdot 10^{-3}$ Mol/l NaBPh_4)

Tabelle 1. Bruttogeschwindigkeitskonstante \bar{k}_w nach Gl. (4) in Abhängigkeit von der Konzentration aktiver Kettenenden bei 0°C

$c^* \cdot 10^{-4}$ Mol/l	$[M]_0$ Mol/l	\bar{k}_w 1 Mol ⁻¹ sec ⁻¹	$NaBPh_4 \cdot 10^3$ Mol/l
0,32	0,26	71,5	—
0,84	0,27	47,0	—
2,0	0,31	32,0	—
7,35	0,33	22,9	—
7,95	0,36	22,75	—
11,1	0,49	18,0	—
4,6	0,25	6,95	3,5
4,87	0,55	6,88	5,5
33,4	0,38	7,50	3,5

Die Bruttogeschwindigkeitskonstante \bar{k}_w lässt sich in die Geschwindigkeitskonstanten $k_{w(\pm)}$ bzw. $k_{w(-)}$ der simultan verlaufenden Prozesse über das Ionenpaar bzw. das Anion nach der Gleichung^{1,2}

$$\bar{k}_w = k_{w(\pm)} + k_{w(-)} (K_D/c^*)^{1/2} \quad (5)$$

zerlegen (vgl. das Schema in der Einleitung). In der Auftragung $\bar{k}_w = f(c^{*-1/2})$ ergibt der Ordinatenabschnitt den Zahlenwert von $k_{w(\pm)}$ und die Steigung der Geraden das Produkt $k_{w(-)} K_D^{1/2}$. In Abb. 6 ist diese Auftragung vorgenommen. Die Meßpunkte, die ohne Zusatz von $NaBPh_4$ erhalten wurden, liegen auf der nach Gl. (5) zu erwartenden Geraden. Zusatz des Natriumsalzes drückt die Dissoziation des Polystyrylnatriums so stark zurück, daß $\bar{k}_w = k_{w(\pm)}$ unabhängig von der Konzentration der aktiven Kettenenden wird. Der durch Zusatz von $NaBPh_4$ erhaltene Wert von $k_{w(\pm)}$ stimmt mit dem durch Extrapolation der \bar{k}_w -Werte zur Konzentration $c^* = \infty$ erhaltenen Wert (Ordinatenabschnitt) überein.

Wir erhalten $k_{w(\pm)} = 7,0 \text{ l Mol}^{-1} \text{ sec}^{-1}$. Die Steigung der ohne $NaBPh_4$ -Zusatz erhaltenen \bar{k}_w -Werte ist $k_{w(-)} K_D^{1/2} = 0,37$. Eine Trennung des Produktes ist erst möglich, wenn K_D bekannt ist, oder wenn man den Einfluß verschiedener Na^+ -Ionenzusätze auf k_w mißt^{3,4}. Das ist für das Lösungsmittel THP noch nicht geschehen, soll jedoch bald nachgeholt werden.

Einige Versuche zur Temperaturabhängigkeit der Geschwindigkeitskonstanten sind in Tab. 2 zusammengestellt. Da die Reaktion sehr schnell verläuft, konnte die Temperatur nicht konstant gehalten werden; in der Tabelle sind daher die Anfangs- und Endwerte der

Temperatur angegeben. Die Geschwindigkeitskonstanten sind dann auf den Mittelwert bezogen.

Die Zahlenwerte der Tab. 2 sind in Abb. 7 nach ARRHENIUS aufgetragen. Hierbei kann man die mit Zusatz von Natriumtetraphenylborat ermittelten Werte von \bar{k}_w unmittelbar dem Ionenpaar zuordnen,

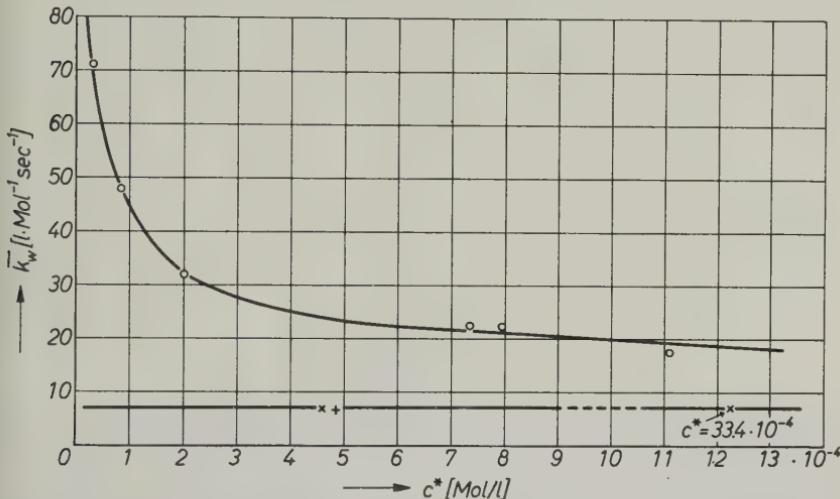


Abb. 5. Bruttogeschwindigkeitskonstante \bar{k}_w nach Gl. (4) in Abhängigkeit von der Konzentration der aktiven Kettenenden bei 0°C . +, × Versuche mit Zusatz von NaBPh_4 ($+ 5,5 \cdot 10^{-3}$ Mol/l; $\times 3,5 \cdot 10^{-3}$ Mol/l)

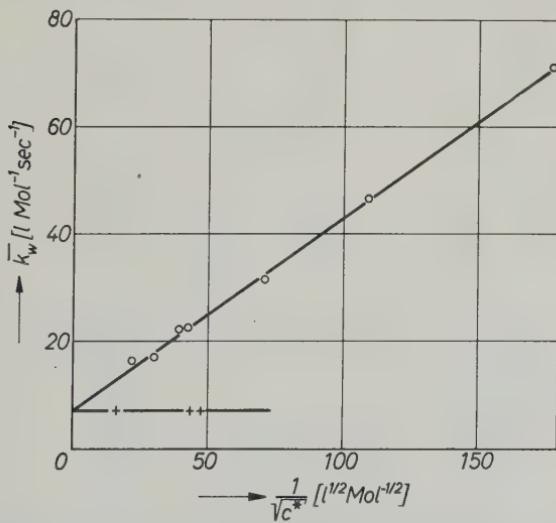


Abb. 6. Auftragung der experimentellen Wachstumskonstante \bar{k}_w nach Gl. (5). +, × Versuche mit Zusatz von NaBPh_4 wie in Abb. 5

Tabelle 2. Temperaturabhängigkeit der Geschwindigkeitskonstanten

Temperatur (°C)			$c^* \cdot 10^3$	$[M]_0$	\bar{k}_w	$k_w(\pm)$	$k_w(\pm) K_D^{1/2}$
Anfang	Ende	Mittel	Mol/l	Mol/l	Gl. (4)	Gl. (4)	Gl. (5)
Mit Zusatz von $3,5 \cdot 10^{-3}$ Mol/l $NaBPh_4$							
-23	-16	-19,5	2,46	0,29	—	5,35	—
-23	-16	-19,5	2,35	0,29	—	5,5	—
-1	+ 6	+ 2,5	3,34	0,38	—	7,5	—
0	0	0	0,46	0,25	—	6,86	—
1	8	+ 4,5	0,49	0,55	—	6,88	—
Ohne Zusatz							
-23	-16	-19,6	1,97	0,23	13,7	—	0,368
-3	+ 3	0	2,13	0,24	21,1	—	—
-3	+ 6	+ 1,5	2,18	0,33	19,5	—	0,645
+21	+30	+25,5	1,93	0,33	36,5	—	—
+21	+31	+26	1,90	0,31	34,5	—	1,13

sie sind daher in der Tabelle unter $k_w(\pm)$ eingetragen. Ferner kann man bei Kenntnis von $k_w(\pm)$ und c^* aus der Bruttokonstanten \bar{k}_w das Produkt $k_w(-) K_D^{1/2}$ nach Gl. (5) ausrechnen. Die so erhaltenen Zahlenwerte sind in der letzten Spalte der Tabelle eingetragen; sie wurden mit Hilfe der nach Abb. 7 interpolierten $k_w(\pm)$ -Werte berechnet.

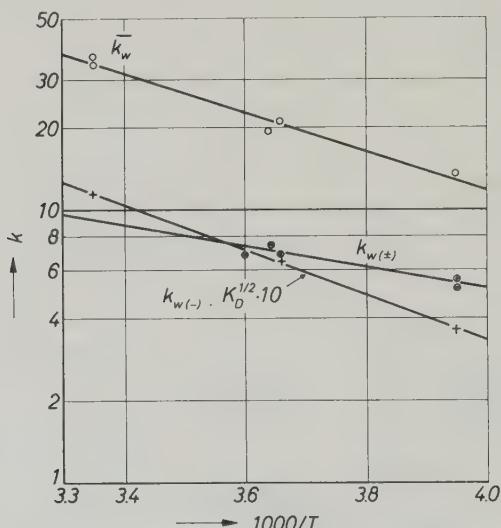


Abb. 7. Temperaturabhängigkeit der Geschwindigkeitskonstanten. —○— ohne Zusatz; —●— mit Zusatz von $NaBPh_4$; —+— berechnet nach Gl. (5)

Die Geraden in Abb. 7 können durch die Gleichungen

$$\log k_{w(\pm)} = 2,23 - 1780/4,58 T \quad (6a)$$

$$\log (k_{w(-)} K_D^{1/2}) = 2,82 - 3780/4,58 T \quad (6b)$$

wiedergegeben werden. Demnach hat die Aktivierungsenergie für das Wachstum des Ionenpaars einen Wert von etwa 2 kcal Mol⁻¹ Grad⁻¹ (rechnerisch 1,78). Eine Interpretation dieses sehr niedrigen Wertes wird im Abschnitt V versucht.

Vergleicht man die Werte für das Produkt $k_{w(-)} \cdot K_D^{1/2}$ bei 0 °C aus Tab. 2 und aus Abb. 6, so zeigt sich eine erhebliche Abweichung. Der größere Fehler in Tab. 2 röhrt daher, daß die Werte durch Differenzbildung im Bereich hoher Konzentration der aktiven Zentren gewonnen werden. Der Unterschied zwischen $k_{w(\pm)}$ und \bar{k}_w ist dort nicht groß, so daß sich der Meßfehler von \bar{k}_w stark bemerkbar macht. Daher ist der angegebene Häufigkeitsfaktor des Produktes $k_{w(-)} K_D^{1/2}$ nicht sehr genau.

IV. Molekulargewichtsverteilungen

Die Bestimmung der Molekulargewichtsverteilungen ist einmal zur exakten Auswertung der Experimente notwendig, da zur Ausrechnung der Konzentration c^* der aktiven Kettenenden nach Gl. (2) der Anteil m_I der einseitig wachsenden Moleküle bekannt sein muß. Ferner kann die Uneinheitlichkeit des Hauptmaximums, das den nach zwei Seiten wachsenden Polymeren entspricht, Hinweise auf Feinheiten des Reaktionsmechanismus geben¹². In Tab. 3 sind die Daten

Tabelle 3. Experimentelle Angaben zu den Verteilungen von Abb. 8 und 9.

$U_{II} = \text{Uneinheitlichkeit des Hauptmaximums; } U = (\bar{P}_w/\bar{P}_n) - 1$

Abbildung	$c^* \cdot 10^3$ Mol/l	$[NaBPh_4] \cdot 10^3$ Mol/l	Umsatz %	m_I
	Mischzeit sec	Reaktionszeit sec	$U_{II} \cdot 10^3$ gemessen	$U_{II} \cdot 10^3$ POISSON
8a	0,79 ₅	—	83	0,13
8b	3,34	3,5	89	0,05
9a	0,73 ₅	—	100	0,15
9b	0,46	3,5	84	0,19
8a	14	105	12,0	1,38
8b	1,5	90,2	5,17	5,21
9a	1,6	480	8,0	1,1
9b	1,4	540	4,0	1,1

¹² R. V. FIGINI, G. LÖHR und G. V. SCHULZ, Polymer Letters 3 (1965) (im Druck).

von vier Versuchen, deren Verteilungen in Abb. 8 und 9 dargestellt sind, wiedergegeben. Die Werte für die Uneinheitlichkeit sind aus den Fraktionierdaten in früher beschriebener Weise¹³ berechnet.

Aus der Tabelle erkennt man zunächst, daß der Anteil einseitig wachsender Polymerer mit abnehmender Konzentration lebender Enden zunimmt. Das ist ohne weiteres verständlich, wenn man annimmt, daß Spuren von Verunreinigungen (z.B. H_2O) einen Teil der durch das Na-Naphthalin angeregten Styrolmoleküle inaktivieren. Man kann abschätzen, daß bei unserer Versuchsführung noch etwa

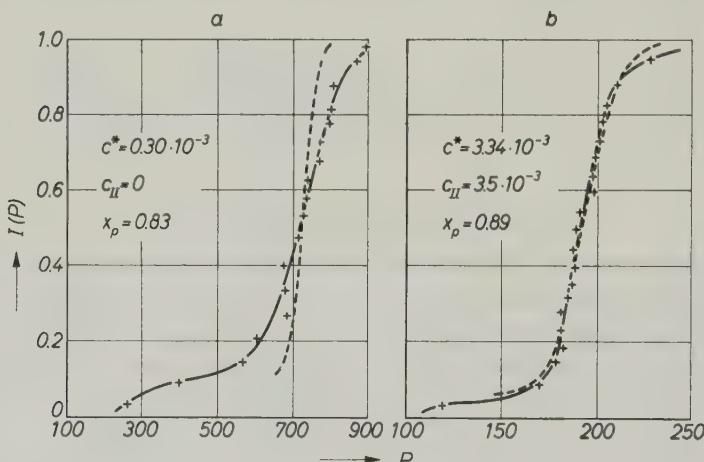


Abb. 8. a Integrale Massenverteilung eines Polystyrols nach relativ langer Mischzeit. b Ein Polymerisat mit annähernder POISSON-Verteilung. ----- POISSON-Verteilung. + experimentelle Werte. c_{II} = Konzentration von $NaBPh_4$

10^{-4} Mol/l H_2O (oder einer ähnlich wirkenden Substanz) die Reinigungsoperationen überstanden hatten. Der mittlere Polymerisationsgrad der einseitig abgebrochenen Moleküle ist, wie zu erwarten, etwa halb so groß wie der der normal, d.h. zweiseitig wachsenden Moleküle, die das Hauptmaximum ausmachen.

In den Abb. 8 und 9 wurden außer den experimentellen Verteilungen die für eine POISSON-Verteilung berechneten Kurven eingezeichnet, wobei für letztere das Gewichtsmittel des Polymerisationsgrades des Hauptmaximums zugrunde gelegt wurde. Abb. 8 zeigt zwei extreme Beispiele. Bei dem in Abb. 8a dargestellten Polystyrol war die Mischzeit (die verging, bis die Lösungen von Monomerem

¹³ G. V. SCHULZ, A. G. R. SCHOLZ und R. V. FIGINI, Makromolekulare Chem. 57 (1962) 220.

und Initiator, die Mischdüse passiert hatten) im Verhältnis zur Reaktionszeit relativ groß, etwa 11%. Die Wachstumsdauer der verschiedenen Moleküle des Polymerisates unterschied sich daher beträchtlich, so daß die Bedingungen zur Entstehung eines einheitlichen Polymeren nicht realisiert waren. Im Gegensatz dazu zeigt Abb. 8b ein Polystyrol, dessen Verteilung der im Idealfall zu erwartenden Poisson-Verteilung sehr nahekommt. Man muß dabei allerdings berücksichtigen, daß die Poisson-Verteilung für einen niedrigen mittleren Polymerisationsgrad noch ziemlich uneinheitlich ist, so daß die Bedingungen zu ihrer Realisierung in diesem Fall verhältnismäßig leicht eingehalten werden können.

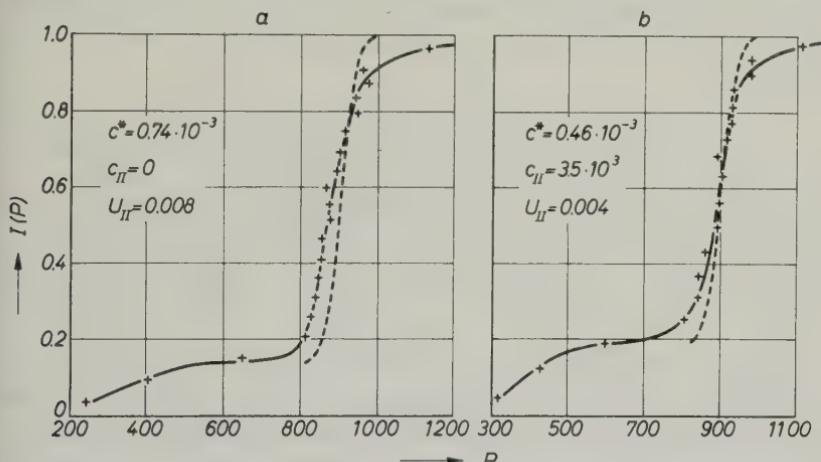


Abb. 9. Vergleich der Molekulargewichtsverteilungen eines mit und eines ohne Zusatz von NaBPh_4 polymerisierten Polystyrols (c_{II} = Konzentration von NaBPh_4). - - - - - entsprechende Poisson-Verteilung

In Abb. 9 wurde der Einfluß zugesetzter Natriumionen auf die Verteilung untersucht. Nach COLEMAN und FOX¹⁴ und FIGINI¹⁵ tritt durch den Zweiwegmechanismus, wie er im Schema angedeutet ist, eine Verbreiterung der Verteilungskurve ein, während ein Einwegmechanismus eine Poisson-Verteilung erwarten läßt. Zusatz von NaBPh_4 setzt in der Tat die Uneinheitlichkeit der Verteilung herab (vgl. Tab. 3), jedoch nicht bis auf den berechneten Wert der Poisson-Verteilung. Das liegt mindestens zum Teil in Unvollkommenheiten der Versuchsführung, z.B. der ungenügenden Temperaturkonstanz. Ein

¹⁴ B. D. COLEMAN und TH. G. FOX, J. Amer. chem. Soc. **85** (1963) 1241.

¹⁵ R. V. FIGINI, Makromolekulare Chem. **71** (1964) 193.

Anteil des Effektes könnte jedoch durch den Wechsel zwischen verschiedenen Formen des Ionenpaars bedingt sein, die im nächsten Abschnitt besprochen werden. Im derzeitigen Stadium der Untersuchung können indessen aus den Verteilungskurven mehr als qualitative Schlüsse noch nicht gezogen werden.

V. Diskussion der Ergebnisse

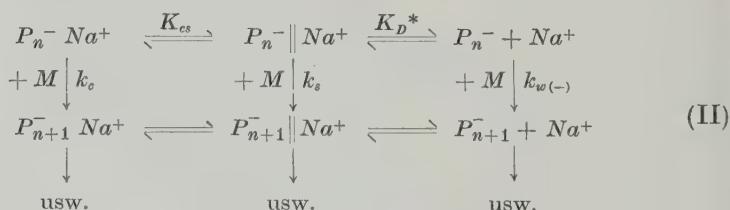
Es ist interessant, die Ergebnisse am Tetrahydropyran mit solchen am Tetrahydrofuran (THF) und Dioxan zu vergleichen. Einige aus früheren Arbeiten entnommene Zahlenwerte sind in Tab. 4 zusammengestellt. In Dioxan als Lösungsmittel kann man wegen dessen niedriger Dielektrizitätskonstante die Dissoziation und damit die Polymerisation über das Anion wahrscheinlich vernachlässigen, so daß hier $\bar{k}_w = k_{w(\pm)}$ gesetzt wurde.

Tabelle 4. Vergleich von drei Lösungsmitteln ($0^\circ C$)

Lösungsmittel	<i>DK</i>	$k_{w(\pm)}$ 1 Mol $^{-1}$ sec $^{-1}$	$E_{w(\pm)}$ kcal/Mol
THF ⁴	7,4	220	~ 0
THP	5,5	7,0	~ 2
Dioxan ^{5, 16}	2,2	~ 1	~ 9

Bei einem Vergleich der Zahlenwerte in Tab. 4 fällt auf, daß das Lösungsmittel einen unverhältnismäßig starken Einfluß auf die Polymerisation des Ionenpaars hat. Außerdem haben die Aktivierungsenergien in den Lösungsmitteln Tetrahydrofuran und Tetrahydropyran ungewöhnlich niedrige Werte.

Diese Befunde lassen sich deuten, wenn man annimmt, daß das Ionenpaar in zwei verschiedenen Formen vorkommt. Statt des einfachen Dissoziationsgleichgewichtes (Schema I) können wir daher ein Gleichgewicht zwischen mindestens drei Formen voraussetzen, die möglicherweise alle zur Polymerisation fähig sind. Daraus ergibt sich als Erweiterung des Schemas I das folgende Schema II.



¹⁶ C. STRETCH und G. ALLEN, Polymer 2 (1961) 151.

Hierin ist die neue Form durch zwei Striche angedeutet (solvatgetrenntes Ionenpaar); k_c und k_s sind die entsprechenden Geschwindigkeitskonstanten. Zwischen den Gleichgewichts- und Geschwindigkeitskonstanten ergeben sich dann folgende Beziehungen. Die Konzentrationen der entsprechenden Zustände der aktiven Zentren seien c_c bzw. c_s bzw. $c_{(-)}$, so daß

$$c^* = c_c + c_s + c_{(-)} \quad (7a)$$

ist. Ferner existiert das Gleichgewicht

$$c_s/c_c = K_{cs} \quad (8)$$

Unterdrückt man die Dissoziation durch Zusatz eines geeigneten Elektrolyten, so wird $c_{(-)} = 0$ und

$$c^* = c_c + c_s. \quad (7b)$$

Aus (7b) und (8) folgt unter dieser Bedingung

$$c^*/c_c = 1 + K_{cs} \text{ und } c^*/c_s = 1 + K_{cs}^{-1}. \quad (9a, b)$$

Die Polymerisation über das Ionenpaar läuft jetzt (auch bei völliger Ausschaltung der Polymerisation über das freie Anion) über zwei Wege, so daß

$$-d \ln [M]/dt = k_c c_c + k_s (c^* - c_c)$$

bzw.

$$k_w(\pm) = -\frac{d \ln [M]}{c^* dt} = k_c \frac{c_c}{c^*} + k_s \left(1 - \frac{c_c}{c^*}\right)$$

ist. Nach Berücksichtigung von Gl. (10a, b) ergibt sich

$$k_w(\pm) = \frac{k_c + k_s K_{cs}}{1 + K_{cs}}. \quad (10)$$

Gleichung (10) kann uns dazu verhelfen, die in Tab. 4 zusammengestellten Zahlenwerte verständlich zu machen. Die Temperaturabhängigkeit der drei neuen Konstanten ist durch die Gleichungen

$$\ln k_c = A_c - E_c/RT \quad (11a)$$

$$\ln k_s = A_s - E_s/RT \quad (11b)$$

$$\ln K_{cs} = \Delta S/R - \Delta H/RT \quad (11c)$$

gegeben. Dabei sind ΔS und ΔH die Änderungen der Entropie und Enthalpie beim Übergang des Ionenpaares von der einen Form in die andere.

Einsetzen der Beziehungen (11) in Gl. (10) führt allerdings zu einer schwierig aufzulösenden bzw. experimentell verifizierbaren Gleichung. Man kann jedoch Grenzbetrachtungen über die Temperaturabhängigkeit der Bruttogeschwindigkeitskonstante $k_{w(\pm)}$ machen, die einiges über deren möglichen Temperaturverlauf vorauszusagen gestatten.

Bei den hier betrachteten Systemen nehmen mit sinkender Temperatur Dissoziation und Solvatation zu. Als Grenzfälle mehr oder weniger stark solvatisierter Ionenpaare kann man das solvatgetrennte Ionenpaar und das Kontaktionenpaar ansehen. Kürzlich konnten HOGEN-ESCH und SMID¹⁷ am Fluorenylnatrium in THF spektroskopisch zwei miteinander im Gleichgewicht stehende Formen nachweisen, die sie dem Kontaktionenpaar und dem solvatgetrennten Ionenpaar zuordneten, wobei die bei tiefer Temperatur vorliegende solvatgetrennte Form um 6 kcal/Mol energieärmer ist.

Aus der Abhängigkeit der Geschwindigkeitskonstante $k_{w(\pm)}$ des Ionenpaares von der DK des Lösungsmittels (Tab. 4) ist weiterhin zu entnehmen, daß die stärker solvatisierte Form schneller polymerisiert ($k_c < k_s$). In der Temperaturabhängigkeit überlagern sich daher zwei entgegengesetzt wirkende Effekte: Temperaturerhöhung erhöht wegen der Aktivierungsenergien beider Geschwindigkeitskonstanten k_c und k_s ,

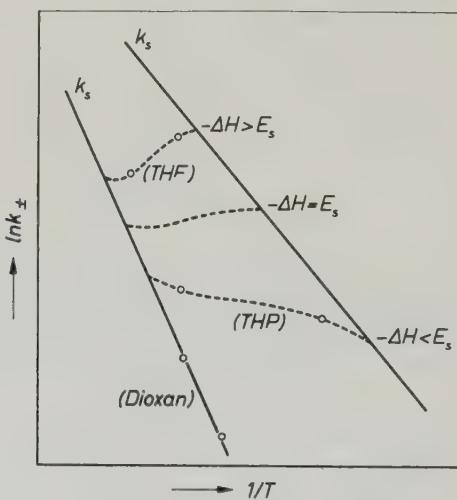


Abb. 10. ARRHENIUS-Auftragung der experimentellen Geschwindigkeitskonstante $k_{w(\pm)}$ bei einem Gleichgewicht zwischen zwei Formen des Ionenpaares

¹⁷ T. E. HOGEN-ESCH und J. SMID, Amer. Chem. Soc. 87 (1965) 669.

jedoch sie begünstigt zugleich die weniger polymerisationsaktive Form ($\Delta H < 0$). Eine Auftragung nach ARRHENIUS kann daher in gewissen Temperaturbereichen das in Abb. 10 dargestellte Bild ergeben.

Die beiden Geraden in Abb. 10 entsprechen dem Temperaturverlauf für die Geschwindigkeitskonstanten k_c bzw. k_s der schwächer bzw. stärker solvatisierten Form. Sie treten auf, wenn in Gl. (10) $K_{cs} = 0$ bzw. $K_{cs} \gg 1$ ist. Im Zwischengebiet findet ein Übergang von der k_c -Geraden zur k_s -Geraden statt, dessen spezielle Form vorwiegend durch das Verhältnis von ΔH und E_s bestimmt ist. Dabei kann eine Umkehrung des Temperaturverlaufes auftreten, wenn $(-\Delta H) > E_s$ ist. Eine Andeutung eines solchen Effektes findet sich nach einer vorausgegangenen Arbeit⁴ in THF als Lösungsmittel. Die eingezzeichneten Punkte in Abb. 10 entsprechen hypothetisch den drei in Tab. 4 genannten Lösungsmitteln. Wir hoffen, durch genaue Messungen der Temperaturabhängigkeit von $k_{w(\pm)}$ Aufklärung über diese Verhältnisse zu erhalten.

Der Deutschen Forschungsgemeinschaft und dem Fonds der Chemie danken wir verbindlichst für die Unterstützung dieser Arbeit.

Negative Ions from Metal Carbonyls by Electron Impact*

By

S. PIGNATARO**, A. FOFFANI**, F. GRASSO*** and B. CANTONE***

With 2 figures

(Received August 2, 1965)

Negative-ion resonance peaks are reported for a series of fragments from chromium, molybdenum and tungsten hexacarbonyls and from iron pentacarbonyl. Some evidence is given that the parent negative-ion in these cases be produced in a repulsive state with its dissociative limit very near to the zero vibrational level for the ground state of the neutral molecule. Double resonance peaks are found in some instances, apparently involving the production of neutral or anionic fragments in excited states. Rough values are given for the electron affinities of chromium metal and of a few $M(CO)_x$ radicals.

Recent measurements^{1a-c} have given introductory informations on the production of negative ions from a few cyclopentadienyl-metal carbonyls and from other monomeric and dimeric metal carbonyls. These ions, observed for electron energies in the range 70 to 85 eV, apparently were produced through ion-pair mechanisms, observations being reported^{1b} on the position of the maxima for dissociative electron captures.

* This investigation was supported in part by a research grant from the Italian National Research Council and from the Sicilian Center for Nuclear Physics (C.S.F.N.), Italy, and performed in the Mass Spectrometry Laboratory of C.S.F.N., Catania, Italy.

** Institute of Physical Chemistry, University of Perugia, Italy.

*** Institute of Physics, University of Catania, Italy.

^{1a} R. E. WINTERS and R. W. KISER, J. physic. Chem. (1965) (in press); J. Organometallic Chem. (1965) (in press).

^{1b} R. E. WINTERS, Thesis, Dept. of Chemistry, Kansas State Univ. (1965), private communication.

^{1c} D. R. BIDINOSTI and N. S. MC INTYRE, private communication to R. W. KISER (1965), referred to in ^{1b}.

Following previous work on the positive-ion mass spectra of iron, chromium, molybdenum and tungsten carbonyls^{2a,b}, we have investigated the resonance capture processes for slow electrons by these molecules. The absence of parent negative-ion resonance peaks and the occurrence, starting from about zero electron energy, of narrow and intense peaks for a number of fragment negative-ions, has given useful indications as to the character of the transitions and of the states involved in the production of such ions. A few approximate data of electron affinities of chromium metal and of some radicals have been obtained. For preliminary informations on part of the present material see³.

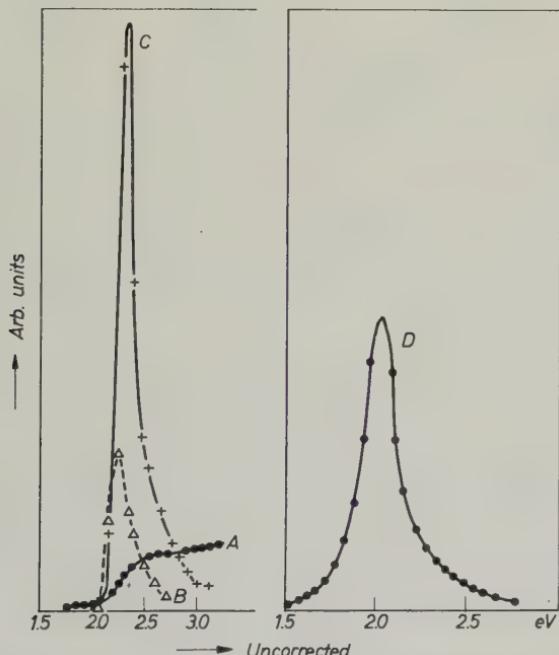


Fig. 1. Retarding potential plot (curve *a*, arb. units of difference electron current I_c), electron energy distribution (curve *b*, arb. units of $\Delta I_c/\Delta V$) and resonance capture peak (curve *c*, arb. units of ΔI_{ion}) for SF_6^- from SF_6 in the present conditions. Curve *d* gives SF_6^- peak obtained without R.P.D. Technique

^{2a} A. FOFFANI, S. PIGNATARO, B. CANTONE and F. GRASSO, Z. physik. Chem. Neue Folge **45** (1965) 79.

^{2b} R. E. WINTERS and R. W. KISER, Inorg. Chem. **3** (1964) 699; **4** (1965) 157.

³ A. FOFFANI, Mass Spectrometry Conference, Paris (1964), discussion to paper n° 17 by G. JACOBS and A. HENGLEIN¹⁰; A. FOFFANI and S. PIGNATARO, 8th European Meeting on Molecular Spectroscopy, Copenhagen (1965), abstract of papers p. 309.

Experimental

A conventional Atlas *CH-4* spectrometer, equipped for observation of negative ions, was employed throughout. In order to have a beam of sufficiently monoenergetic electrons, the ion source had been partially modified with a retarding electrode and a focusing one (see⁴, Fig. 1), according to Fox et al.⁵. For a comparison, Fig. 1 gives the resonance peak for SF_6^- in the present conditions of observation; the half-peak width is, as a mean of repetitive measurements, about 0.20 eV, and the appearance potential between 0.00 and 0.05 eV,

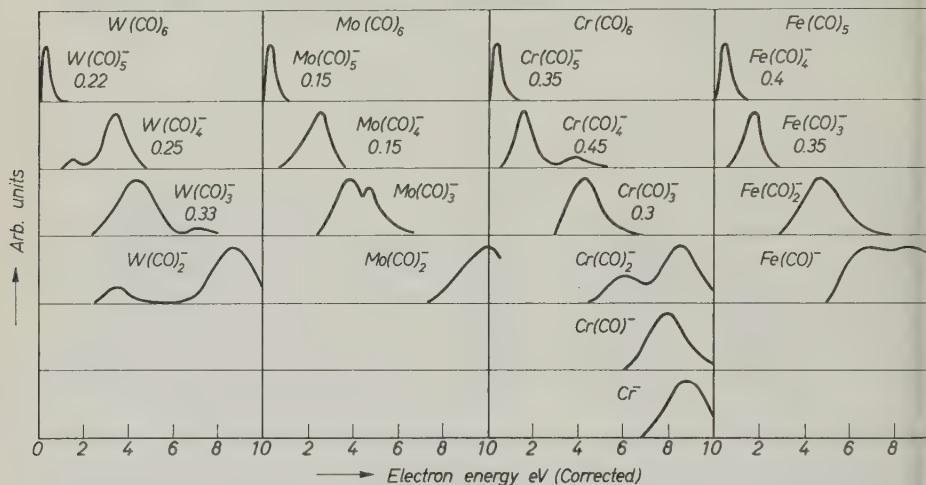


Fig. 2. Resonance capture peaks for fragment anions from metal carbonyls. The figures under the formulas for each fragment are mean half-peak width for the electron energy distribution in each case. The trends of the curves are averaged from about three repetitive measurements. The most intense peaks for each fragment have been referred to the same value on the ΔI_{ion} arbitrary scale, there being observed in effect a general intensity decrease of the peaks by decreasing the anion mass

both well to be compared with literature figures⁶. Fig. 1 gives also the averaged electron energy distribution found in that case, with a mean half-peak width of 0.20 eV as for SF_6^- .

The electron energy scale was calibrated both with SF_6^- peak and with the electron energy distribution curve. For calibration SF_6^-

⁴ A. FOFFANI, S. PIGNATARO, B. CANTONE and F. GRASSO, Z. physik. Chem. Neue Folge **42** (1964) 221.

⁵ R. E. FOX, W. M. HICKAM, T. KJILDAAS and D. J. GROVE, Physic. Rev. **84** (1951) 859.

⁶ See e.g. W. M. HICKAM and R. E. FOX, J. chem. Phys. **25** (1956) 642.

was introduced in the ion source with the compound to be studied. The appearance potentials (A.P.) were read with the vanishing technique at the beginning of the resonance peak, not at its maximum⁷. The A.P.'s are not corrected for possible energy excesses.

The inlet temperature was kept at 50°C and the pressure in the ion source at about 10⁻⁶ Torr. The electron current was within 0 and 2 μA, the resonance curves of Fig. 2 having been normalized to 1 μA electron current. The ion source temperature was in the range 200 to 250°C, for each measurement having been kept constant within ± 5°C. For the other experimental conditions see⁴. The compounds used were from commercial sources.

Results and Discussion

Fig. 2 gives comparatively the electron capture patterns for the four molecules studied; in Table 1 the corresponding appearance potentials are reported.

Immediately remarkable is, as previously reported³, the absence of the resonance peaks for the parent negative-ions (in agreement with the observations by^{1b}) and the singular sharpness of the peaks for the highest-mass ions observed [parent negative ions minus one CO, $M(CO)_{N-1}^-$], the half-peak width for these last ones being of the same order as for SF_6^- . This is suggesting that the parent negative-ion be produced in a repulsive state markedly flattened in its form, such as to give only in a narrow range of energies a high probability for production of fragments according to the equation $M(CO)_N + e = M(CO)_{N-1}^- + CO$. A mechanism involving transition to a non-repulsive state* of $M(CO)_N^-$ seems less probable, considering both the sharpness of the $M(CO)_{N-1}^-$ peaks and the reasonable possibility for the parent anion to stabilize itself redistributing its excess vibrational energy within its internal degrees of freedom.

It is remarkable that the appearance potentials for the $M(CO)_{N-1}^-$ ions be all in the range 0.0 ± 0.2 eV. Such low values suggest that the dissociative limits for the states of the parent anions involved in these capture processes be higher than the zero vibrational levels for the ground states of the corresponding neutral molecules by the same small amount. This is also supported by the steep rise of these resonance

* The energy minimum for such a state should be anywhere below the corresponding minimum for the neutral molecule.

⁷ D. C. FROST and C. A. MC DOWELL, J. chem. Phys. 29 (1958) 503.

capture peaks at the low-energy side; such a steep rise is in addition indicating that these A.P.'s are not relevantly affected by energy excesses.

Another suggestion coming from the previous observations is that the orbital involved in the electron capture processes for the sixth-group carbonyls has some antibonding character, in reasonable agreement with the indications given by GRAY and BEACH⁸ from orbital energy calculations.

It is remarkable from Fig. 2 that the M^- ion is found with sufficient intensity only for chromium*, some singularity for this metal carbonyl having being noticed previously^{2a,b} even for its positive mass spectrum. Such a behaviour is substantially in agreement with the observations by^{1b} (see Tables 3 and 12), where at 70 eV no M^- ion is reported, while for the resonance capture processes no peak is given for W^- . On this regard, the differences between the present results and those by^{1b} do appear to be limited to the occurrence there of the Mo^- , $Mo(CO)^-$ and $W(CO)^-$ peaks not found here; anywhere, their intensity should be presumably low, in view of the fact that both at 70 eV^{1b} and for the capture processes** there is observed a systematic decrease in relative abundance and relative resonance peak intensity on decreasing the anion mass.

Table 1. Appearance potentials in eV for fragment anions from metal carbonyls

	$W(CO)_6$	$Mo(CO)_6$	$Cr(CO)_6$	$Fe(CO)_5$
$M(CO)_{N-1}^-$	0.15 ^a	0.0	0.1	0.1
$M(CO)_{N-2}^-$	1.0	2.1 ^b	0.6	2.9
$M(CO)_{N-3}^-$	2.4	6.0	3.0	2.8
$M(CO)_{N-4}^-$	2.6	6.5	4.5	5.0
$M(CO)_{N-5}^-$			6.0	
$M(CO)_{N-6}^-$			6.85	

^a The reproducibility of the values was in the range 0.1 to 0.5 eV, with the smallest figure for the sharpest peaks; as a mean three measurements were performed for each fragment.

^b The right-hand column for each compound gives the A.P.'s for the second peak when observed.

^c Tentatively assigned as a second peak, owing to its high A.P. value.

* Even for Fe^- a very weak peak was observed not reported in Fig. 2.

** See note to Fig. 2.

⁸ H. B. GRAY and N. A. BEACH, J. Amer. chem. Soc. 85 (1963) 2922.

An additional regular trend of the present results as from Fig. 2 and Table 1 comes from the systematic increase of the A.P.'s for the first peak of the fragment anions corresponding to successive CO losses for a given carbonyl. On this regard, there is a general qualitative agreement with the data by^{1b} (Table 12, giving the position of the maxima for the capture processes), in view also that our A.P. figures are obtained in somewhat better conditions as to electron beam monoenergeticity. As to the significance of the trend observed, important factors in determining the trend itself might come both from increased dissociation energies and from greater energy excesses presumably involved in the production of fragment anions of decreasing mass; these factors apparently are not overcome by differences in electron affinity of the corresponding radicals.

Another typical feature of the patterns of Fig. 2 is the occurrence in many cases for the sixth-group carbonyls of double resonance peaks with variable relative intensity for the $M(CO)_{N-2}^-$ ions and for those of lower mass, such a doubling not being observed for iron penta-carbonyl*. The relative intensity of the two peaks, where present, does not show any apparent regular trend, apart from a tendency also of the second peak to increase its appearance potential by decreasing the anion mass. As to a tentative interpretation of this doubling effect, two possibilities might be presently considered a) formation of secondary negative ions by capture of slow electrons previously produced by collision of fast electrons with another neutral molecule, b) production of fragment anions and/or carbon monoxide in vibrationally or electronically excited states. The first possibility should be ruled out in view of the low range of pressure of the present observations, considering also that introductory measurements have shown a normal, not quadratic, pressure dependence for both peaks. Anyway, an extension of the study to higher pressures, with or without added gases, should be of interest, having now at disposal resonance peaks of fragments at energies higher than zero and sufficiently sharp to permit the observation of secondary capture processes of electrons with kinetic energy not nearly zero, as it occurs e.g. when SF_6^- from SF_6 or I^- from CH_3I are used as "indicators"^{3,10}.

* For similar observations in other cases see for example⁹.

⁹ See e.g. R. E. FOX and R. H. CURRAN, J. chem. Phys. **34** (1961) 1595; G. J. SCHULZ, J. chem. Phys. **33** (1960) 1661.

¹⁰ G. JACOBS and A. HENGLEIN, Z. Naturforsch. **19a** (1964) 718; Mass Spectrometry Conference, Paris (1964) paper n° 17.

The second possibility above mentioned seems to be the most reasonable one, as proposed in other similar cases⁹. If the excitation involved the neutral fragment carbon monoxide, it should be a vibrational one, because the difference between the first electronic state and the ground one for this molecule is much larger¹¹ than the energy differences now observed between the double peaks. A possible excitation of the anionic fragments might well be electronic instead, thus justifying the absence of the doubling effect in the structurally different iron pentacarbonyl. Both types of excitation are in agreement with the finding that the energy difference between the double peaks is not even approximately constant for different fragments of the same molecule; on the other hand such a constancy should be expected if the first possibility above mentioned were valid.

The appearance potentials of Table 1 for the $M(CO)_{N-1}^-$ anionic fragments, which are obtained from resonance capture peaks sufficiently sharp and steep on the low-energy side, and which as previously discussed should not be markedly affected by energy excesses, may well be used for evaluating the electron affinities (E.A.'s) of the $M(CO)_{N-1}^-$ radicals through the equation:

$$A.P.[M(CO)_{N-1}^-] = D[M(CO)_{N-1}^- - CO] - E.A.[M(CO)_{N-1}].$$

Neglecting energy excesses and using the dissociation energy data previously obtained from the corresponding positive mass spectra (see^{2a} Table 3 column 1*), values are found for the E.A.'s of the radicals $Cr(CO)_5$, $Mo(CO)_5$, $W(CO)_5$ and $Fe(CO)_4$ respectively of 1.2, 1.8, 1.95 and 1.2 eV.

Other data of interest are the electron affinities of the metals. The only figure presently at disposal is the A.P. of Cr^- which is connected to the corresponding E.A. by the equation:

$$A.P.[M^-] = D[M - (CO)_N] - E.A.[M].$$

Using the experimental $D[Cr - (CO)_6]$ value of 7.98 eV (^{2a} loc. cit.), which is in good agreement with thermochemical data¹³, a figure is

* This involves to make the reasonable approximation¹² of equating the present dissociation energy of a single bond to one sixth of the total dissociation energy for the neutral molecule.

¹¹ See e.g. G. HERZBERG, Molecular Spectra and Molecular Structure, Spectra of Diatomic Molecules (Van Nostrand, New York 1951), p. 452.

¹² R. K. CURRAN, J. chem. Phys. **34** (1961) 1069.

¹³ C. T. MORTIMER, Reaction Heats and Bond Strengths (Pergamon Press, London, 1962), p. 149.

obtained: E.A.[Cr] = 1.2 eV. Such a value should be a minimum one, because any unconsidered energy excess on the fragments should cause an increase of it. Anyway, it seems to remain markedly lower than the 3.5 eV figure calculated¹⁴ by an extrapolation procedure on isoelectronic sequences, and considered to be uncertain by at least 1 eV. In addition, being $D[M-(CO)_N] > A.P.[M^-]$ it follows that on electron capture by the metal, energy is released as generally found¹⁵.

Acknowledgements. The authors are indebted to Dr. G. DISTEFANO for his contribution in the experimental part of the work, to Prof. R. W. KISER and to Dr. R. E. WINTERS for having put at disposal some related experimental material prior to publication, and to Prof. I. F. QUERCIA for kind availability of the apparatus.

¹⁴ J. HINZE and H. H. JAFFÈ, Can. J. Chem. **41** (1963) 1315.

¹⁵ H. O. PRITCHARD, Chem. Rev. **52** (1953) 529.

Kurze Mitteilungen

Über Mono- und Dianionen des Naphthalins

V. EPR-Nachweis von Kontakt-Ionenpaaren bei *Li*-Naphthalid in Tetrahydrofuran

Mit 2 Abbildungen im Text

(Eingegangen am 30. Juli 1965)

Zusammenfassung

Das EPR Spektrum des *Li*-Naphthalid in Tetrahydrofuran zeigt, im Bereich zwischen 10 und 50°C, eine klare Quadruplett-Ausspaltung der 25 Linien des Naphthalid-Ions durch den *Li*-Kern. Aus dem Fehlen einer Überlagerung durch das unaufgespaltene Naphthalid-Spektrum wird geschlossen, daß *Li*-Naphthalid in diesem Lösungsmittel praktisch quantitativ als Kontakt-Ionenpaar vorliegt.

In vorangegangenen Mitteilungen¹, welche sich mit der Herstellung und den Eigenschaften der Anionen des Naphthalins beschäftigten, zeigten wir, daß die Dianionen bei Raumtemperatur in guter Ausbeute erhalten werden können, wenn als Reduktionsmittel Lithium und als Lösungsmittel Tetrahydrofuran (THF) verwendet werden. In der Zwischenzeit berichtete J. SMID², daß er in demselben System ebenfalls Dianionen erhalten hat.

In Dimethoxyäthan (DME) hingegen entstehen keine Dianionen¹. Wir vermuteten, daß das Monoanion (N_p^-) in THF ein Kontakt-Ionenpaar mit dem Li^+ Kation bildet, in DME aber als freies Ion vorliegt.

Durch EPR-Messungen gelang es nun nachzuweisen, daß $Li^+N_p^-$ in THF bei Raumtemperatur, und selbst bei Konzentrationen $< 10^{-5}$ Mol/l, in der Tat als Kontakt-Ionenpaar vorliegt. Das obere Spektrum in Abb. 1 zeigt deutlich die Quadruplet-Aufspaltung der 25 Naphthalid-Linien durch den ^{7}Li Kern ($I_n = 3/2$).

¹ G. HENRICI-OLIVÉ und S. OLIVÉ, Z. physik. Chem. Neue Folge **42** (1964) a) 145; b) 327; c) 334; d) 340.

² J. SMID, J. Amer. Chem. Soc. **87** (1965) 655.

Die Messung gelang durch Herstellung einer Mischung von Dianionen und Monoanionen in der früher angegebenen Weise^{1b} und Verdünnung in einer geschlossenen Apparatur. Die Anwesenheit von Dianionen verhindert das Auftreten von freiem Naphthalin (Exchange broadening), welche sonst wegen der relativ schnellen Zersetzung des Li^+Np^+ nicht ganz auszuschalten wäre^{1b 1c}.

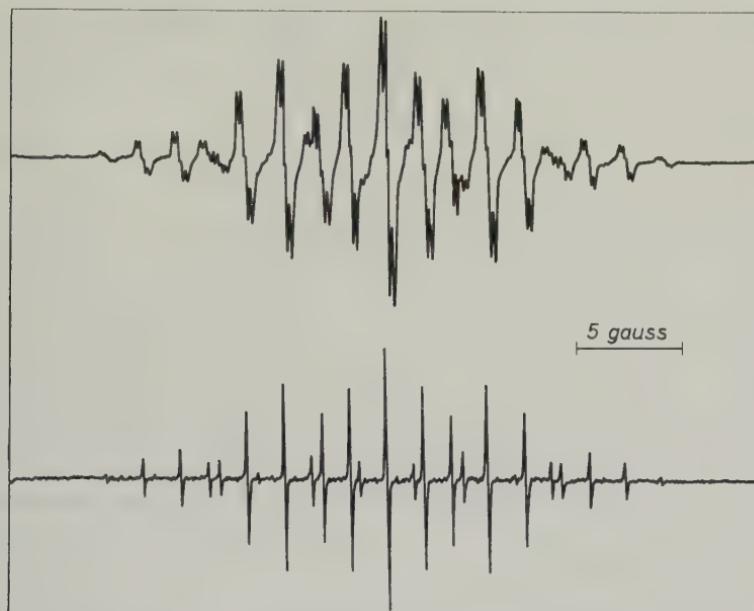


Abb. 1. EPR-Spektren von Li -Naphthalid bei Raumtemperatur. Oben in THF; unten in DME

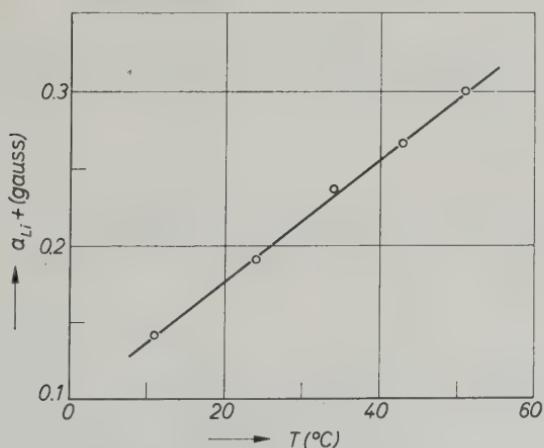


Abb. 2. Temperaturabhängigkeit der 7Li -Kopplungskonstante α_{Li^+} in THF

In Abb. 2 ist die Temperaturabhängigkeit der ^7Li -Kopplungskonstanten, a_{Li^+} , in THF gegeben. Unterhalb 10 °C ist keine ^7Li -Aufspaltung mehr feststellbar. Im Gegensatz zu den Beobachtungen von ATHERTON und WEISSMAN³ an Na^+Np^- konnte, im Bereich oberhalb 10 °C, keine Überlagerung des Ionenpaar-Spektrums durch dasjenige des freien Ions festgestellt werden, sondern lediglich eine kontinuierliche Verminderung der Kopplungskonstanten a_{Li^+} mit der Temperatur. Dies scheint darauf hinzudeuten, daß die Tendenz zur Ionenpaar-Bildung für Li^+Np^- sogar größer ist als für Na^+Np^- .

In DME (unteres Spektrum in Abb. 1) konnte keine Andeutung einer Aufspaltung durch ^7Li festgestellt werden. Die Anwesenheit von Ionenpaaren ist damit allein allerdings noch nicht völlig auszuschließen. REDDOCH⁴ wies, bei der Diskussion des EPR-Spektrums von Azulen, auf die Möglichkeit hin, daß bei Vorliegen eines Gleichgewichts zwischen Ionenpaaren und freien Ionen, und sehr schnellstem Wechsel zwischen beiden Species, die ^7Li -Kopplungskonstante ein zeitlicher Mittelwert über die vier möglichen Kernspinzustände, und somit gleich Null sein kann. Andererseits zeigen aber Messungen der ^7Li -Kopplungskonstante in einer Reihe von Äthern⁵ einen Zusammenhang zwischen a_{Li^+} und den polaren Eigenschaften der Äther und lassen vermuten, daß in DME praktisch keine Wechselwirkung zwischen dem ungepaarten Elektron und dem Lithium Kern bestehen dürfte.

³ N. M. ATHERTON und S. I. WEISSMAN, J. Amer. Chem. Soc. 83 (1961) 1330.

⁴ A. H. REDDOCH, J. Chem. Phys. 41 (1964) 444.

⁵ Wird demnächst veröffentlicht.

W. H. BRUNING*, G. HENRICI-OLIVÉ und S. OLIVÉ****

* Washington University, Dept. of Chemistry, St. Louis, Mo. Neue Anschrift: Department of Chemistry, University of Nebraska, Lincoln, Nebraska.

** Monsanto Research SA, Zürich.

Eine rotierende Doppelringelektrode zur Untersuchung von Zwischenprodukten elektrochemischer Reaktionen

Mit 2 Abbildungen im Text

(Eingegangen am 9. August 1965)

FRUMKIN et al.¹⁻⁴ haben vorgeschlagen, nicht adsorbierte Zwischenprodukte elektrochemischer Reaktionen mit Hilfe einer rotierenden Scheiben-Ring-Elektrode zu untersuchen. An der Scheibenelektrode wird mit der Stromdichte j_s ein Produkt nach $A + n_s \cdot e = B$ erzeugt, das nach außen zum Ring transportiert wird und dort mit einem Diffusionsgrenzstrom j_R^D an einer Reaktion $B + n_R \cdot e = C$ teilnehmen kann. Das Übertragungsverhältnis $N = \frac{n_s}{n_R} \cdot \frac{j_R^D}{j_s}$ besitzt für ein stabiles Endprodukt einen nur von der Geometrie der Elektrode abhängigen maximalen Wert N_{\max} . Für ein instabiles Produkt wird N drehzahl-abhängig und $N < N_{\max}$. Ein instabiles Produkt kann entweder an der Scheibenelektrode elektrochemisch oder in der Lösung homogen weiterreagieren. Zur Untersuchung homogener Reaktionen des Zwischenproduktes halten wir eine Doppelringelektrode für besser geeignet als eine Scheiben-Ring-Elektrode. Die Doppelringelektrode besteht aus zwei konzentrisch angeordneten Ringelektroden, die zusammen mit einem elektrischen Isolator eine Ebene bilden. Der Unterschied zwischen dem äußeren Radius des äußeren Ringes und dem inneren Radius des inneren Ringes sollte möglichst klein gegen den mittleren Radius des Ringsystems sein.

Der wesentliche Vorteil der Doppelringelektrode besteht in einem im Vergleich zur Scheiben-Ring-Elektrode einheitlicheren „Alter“ des an der äußeren Ringelektrode reagierenden Produktes. Als Alter

¹ A. FRUMKIN, L. NEKRASOV, B. LEVICH, JU. IVANOV, J. Electroanal. Chem. **1** (1959/60) 84.

² A. N. FRUMKIN, L. I. NEKRASOV, Proc. Acad. Sci. USSR **126** (1959) 115.

³ JU. B. IVANOV, V. G. LEVICH, Proc. Acad. Sci. USSR **126** (1959) 1029.

⁴ V. G. LEVICH, Physicochemical Hydrodynamics, Prentice Hall Inc., Englewood Cliffs, N.J., 1962.

soll die Zeit vom Augenblick der Entstehung eines Teilchens an einem beliebigen Punkt der inneren Elektrode bis zu dem Augenblick bezeichnet werden, in dem es an der äußeren Elektrode weiterreagieren kann. Man erhält Aufschluß darüber, welchen Anteil die Teilchen verschiedenen Alters zur Grenzstromdichte j_R^D beitragen, wenn man bei konstantem Potential der äußeren Elektrode einen konstanten Strom j_S an der Scheibe einschaltet und den zeitlichen Verlauf von j_R mißt. Der in Abb. 1 angegebene Strom j_R entspricht zu allen Zeiten praktisch dem Diffusionsgrenzstrom j_R^D , da die Zeit, nach der j_R stationär wird,

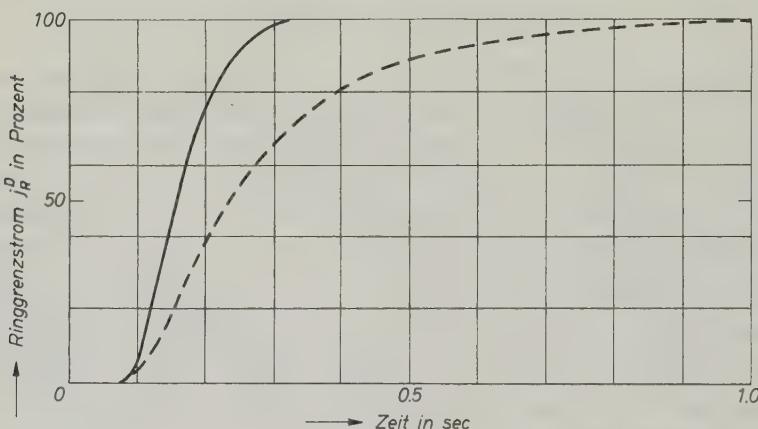


Abb. 1. Zeitlicher Verlauf des kathodischen Grenzstroms j_R^D am äußeren Ring nach Einschalten eines konstanten Stromes an der inneren Elektrode in 10^{-2} m $K_4[Fe(CN)_6] + 1 \text{ m } KCl$; gestrichelte Kurve: Scheiben-Ring-Elektrode, $m' = 700 \text{ min}^{-1}$, Radius der Scheibe $r'_1 = 10,8 \text{ mm}$, Ring zwischen $r'_2 = 12,6 \text{ mm}$ und $r'_3 = 14,7 \text{ mm}$; ausgezogene Kurve: Doppelringelektrode, $m = 410 \text{ min}^{-1}$, innerer Ring zwischen $r_0 = 16,6 \text{ mm}$ und $r_1 = 17,4 \text{ mm}$, äußerer Ring zwischen $r_2 = 19,0 \text{ mm}$ und $r_3 = 19,9 \text{ mm}$. Drehzahlen sind so gewählt, daß

$$\frac{m'}{m} = \frac{r'_2 - r'_1}{r_2 - r_1} \cdot \frac{r_2 + r_1}{r'_2 + r'_1}$$

groß ist gegen die Einstellzeit des Diffusionsgrenzstromes nach plötzlichem Einschalten eines geeigneten Potentials. Man erkennt, daß bei der Doppelringelektrode das Alter einheitlicher und die Verteilung um das mittlere Alter symmetrischer ist als bei der Scheiben-Ring-Elektrode.

Gibt man in Abb. 1 die Zeit dimensionslos als $t \cdot m$ an, so erhält man für ein stabiles Produkt bei allen Drehzahlen m annähernd die gleichen Kurven. Die Verteilung des Alters bezogen auf das mittlere

Alter ist also drehzahlunabhängig und das mittlere Alter umgekehrt proportional der Drehzahl.

Der maximale Übertragungsfaktor ist auch für die Doppelringelektrode drehzahlunabhängig. An unserer Elektrode ergab sich $N_{\max} = 0,228 (\pm 0,5\%)$ bei Drehzahlen bis $m = 1500 \text{ min}^{-1}$.

Als Beispiel für eine elektrochemische Reaktion mit einem Zwischenprodukt, das homogen zu einem elektrochemisch nicht reaktionsfähigen Endprodukt weiterreagiert, wurde die Oxydation von Diphenylamin in 1 m Schwefelsäure an Platin untersucht. Als Zwischenprodukt entsteht polarographisch reversibel Diphenylstickstoff, der

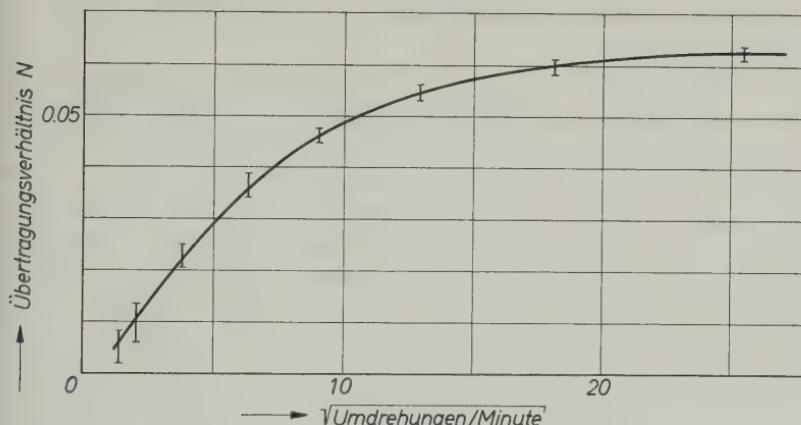


Abb. 2. Abhängigkeit des Übertragungsverhältnisses N von der Wurzel aus der Drehzahl in $5 \cdot 10^{-4} \text{ m}$ $(C_6H_5)_2NH + 1 \text{ m } H_2SO_4$. Potentiostatische Messungen im Gebiet der Grenzströme für die Oxydation des Diphenylamins am inneren Ring ($E_h = + 1140 \text{ mV}$) und für die Reduktion des Diphenylstickstoffs am äußeren Ring ($E_h = + 440 \text{ mV}$)

teils im adsorbierten Zustand an der inneren Elektrode, teils in der Lösung homogen zu Tetraphenylhydrazin weiterreagiert. Das Tetraphenylhydrazin ist nicht im gleichen Potentialgebiet wie Diphenylstickstoff elektrochemisch reaktionsfähig.

Bei hohen Drehzahlen $m \rightarrow \infty$ wird das Übertragungsverhältnis konstant bei $\frac{N_{m \rightarrow \infty}}{N_{\max}} = 0,28$. Daraus ist zu entnehmen, daß etwa 28% des Diphenylstickstoffs in den Elektrolyten gelangen. Bei niedrigen Drehzahlen nimmt das Übertragungsverhältnis ab, wie Abb. 2 zeigt. Das mittlere Alter bei der Drehzahl, bei der $N = 0,5 \cdot N_{m \rightarrow \infty}$ ist, soll als die Halbwertszeit der homogenen Reaktion des Diphenylstickstoffs

zu Tetraphenylhydrazin angesehen werden. Die Konzentrationsabhängigkeit der Halbwertszeit entsprach einer homogenen Reaktion 2. Ordnung. In $5 \cdot 10^{-4}$ m Diphenylamin und 1 m Schwefelsäure war die Halbwertszeit $t_{1/2} = 3$ sec. Die Geschwindigkeitskonstante der homogenen Reaktion lässt sich daraus nur grob abschätzen, da die Konzentrationsverteilung des Zwischenproduktes in der Strömungsgrenzschicht nicht genau bekannt ist. Es sollte jedoch möglich sein, die Geschwindigkeitskonstanten homogener Reaktionen genau zu messen, wenn man eine Eichung mit einem System durchführt, dessen Geschwindigkeitskonstante schon bekannt ist.

Der Deutschen Forschungsgemeinschaft danken wir für die Unterstützung dieser Arbeit.

K. E. HEUSLER und H. SCHURIG

Max-Planck-Institut für Metallforschung, Stuttgart

G-Matrix Elements for a Planar $Z(XY)_2$ Type Molecule*

(Received August 3, 1965)

In connection with a study on the infrared and RAMAN spectrum of the complex compound $KCu(CN)_2$, it was found necessary to evaluate the G -matrix elements and force constant matrix elements of a planar $Z(XY)_2$ type molecule. Such G -matrix elements have recently been reported by KRYNAUW¹, but several errors appear in his tabulations. The planar $Z(XY)_2$ type molecule, with an XZX angle α belongs to the point group C_{2v} , and gives rise to the following structure for genuine vibrations: $\Gamma = 4A_1 \oplus A_2 \oplus 3B_1 \oplus B_2$. We choose the following internal coordinates to describe the motion: Δd_i is the change in length of the bond $Z-X_i$; Δd_i is the change in the length of the bond X_i-Y_i ; $\Delta\alpha$ is the change in the angle between $Z-X_i$ and $Z-X_j$; $\Delta\beta_i$ is the change in the in-plane angle between $Z-X_i$ and X_i-Y_i , and is measured positive if the bending is toward Y_i ; $\Delta\gamma_i$ is the change in the out-of-plane bending angle between $Z-X_i$ and X_i-Y_i and is measured positive with respect to $\Delta\beta_i$ as given by the right-hand rule. The equilibrium values of the interatomic coordinates are given by d , D , and α . Equilibrium values of β and γ are equal to π . Utilizing the standard techniques for evaluation of the G -matrix elements², we have the following:

$$A_1: G_{11} = G(d,d) = \mu_x + (1 + \cos \alpha) \mu_z$$

$$G_{12} = G_{21} = G(d,D) = -\mu_x$$

$$G_{13} = G_{31} = G(d,\beta) = \frac{-\sqrt{2}}{d} \sin \alpha \mu_z$$

$$G_{14} = G_{41} = G(d,\alpha) = \frac{\sin \alpha}{d} \mu_z$$

$$G_{22} = G(D,D) = \mu_x + \mu_y$$

* This work sponsored by the U.S. Atomic Energy Commission.

¹ G. N. KRYNAUW, Z. physik. Chem. Neue Folge **43** (1964) 191.

² E. B. WILSON, jr., J. C. DECIUS and P. C. CROSS, *Molecular Vibrations*, Chapt. 4. McGraw-Hill Book Co., Inc., New York, 1955.

$$G_{23} = G_{32} = G(D,\beta) = 0$$

$$G_{24} = G_{42} = G(D,\alpha) = 0$$

$$G_{33} = G(\beta,\beta) = \frac{2}{d^2} \{ \mu_x + (1 - \cos \alpha) \mu_z \}$$

$$G_{34} = G_{43} = G(\beta,\alpha) = \frac{-\sqrt{2}}{d} \left\{ \left(\frac{1}{d} + \frac{1}{D} \right) \mu_x + \frac{1}{d} (1 - \cos \alpha) \mu_z \right\}$$

$$G_{44} = G(\alpha,\alpha) = \left(\frac{1}{d} + \frac{1}{D} \right)^2 \mu_x + \frac{1}{D^2} \mu_y + \frac{1}{d^2} (1 - \cos \alpha) \mu_z.$$

$$A_2: G_{55} = G(\gamma,\gamma) = \left(\frac{1}{d} + \frac{1}{D} \right)^2 \mu_x + \frac{1}{D^2} \mu_y.$$

$$B_1: G_{66} = G(d,d) = \mu_x + (1 - \cos \alpha) \mu_z$$

$$G_{67} = G_{76} = G(d,D) = -\mu_x$$

$$G_{68} = G_{86} = G(d,\alpha) = \frac{-\sin \alpha}{d} \mu_z$$

$$G_{77} = G(D,D) = \mu_x + \mu_y$$

$$G_{78} = G_{87} = G(D,\alpha) = 0$$

$$G_{88} = G(\alpha,\alpha) = \left(\frac{1}{d} + \frac{1}{D} \right)^2 \mu_x + \frac{1}{D^2} \mu_y + \frac{1}{d^2} (1 + \cos \alpha) \mu_z.$$

$$B_2: G_{99} = G(\gamma,\gamma) = \left(\frac{1}{d} + \frac{1}{D} \right)^2 \mu_x + \frac{1}{D^2} \mu_y + \frac{2}{D^2} \mu_z.$$

Here μ_x , μ_y , and μ_z are equal to the reciprocal masses of atoms X, Y, and Z, respectively.

The elements listed above differ from those given by KRYNAUW in the elements G_{34} , G_{55} , and G_{99} .

For the compound $KCu(CN)_2$, the interatomic parameters are³

$$d = 1.919 \text{ \AA}, D = 1.141 \text{ \AA},$$

$$\alpha = 134.2^\circ \simeq \frac{3\pi}{4} \left[\sin \alpha = \frac{\sqrt{2}}{2}, \cos \alpha = \frac{-\sqrt{2}}{2} \right].$$

Substitution of these parameters into the above matrix element expressions leads to numerical values of G_{ij} which have been verified by computer program.

M. J. REISFELD

University of California, Los Alamos Scientific Laboratory, Los Alamos,
New Mexico, U.S.A.

³ D. T. CROMER, J. Phys. Chem. **61** (1957) 1388.

Buchbesprechungen

Introduction to Ligand Field Theory von C. J. BALLHAUSEN, Copyright 1962 by the Mc Graw-Hill Book Company, Inc., New York, London. IX, 298 Seiten, Preis: 91 s.

Das Buch von BALLHAUSEN ist, wie der Verfasser im Vorwort schreibt, von einem Chemiker für Chemiker geschrieben. Die als Leser vorausgesetzten Chemiker werden aber immerhin eine elementare Einführung in die Quantenmechanik — wie etwa das Buch von PAULING und WILSON — schon studiert haben müssen, wenn sie den Ausführungen des Autors folgen wollen. Davon abgesehen ist die Darstellungsweise BALLHAURENS im Hinblick darauf, daß sein Buch eine Einführung in die Ligandenfeldtheorie sein soll, optimal. Verbesserungen in dieser Hinsicht lassen sich zwar an einigen Stellen denken. Diskussionen darüber sind aber höchstens von unterschiedlichen didaktischen Glaubensbekenntnissen her überhaupt möglich. Etwas anders steht es mit dem sachlichen Inhalt. Das hinsichtlich der naturwissenschaftlichen Erkenntnis wichtigste Problem der Ligandenfeldtheorie ist die Frage, warum sie so gut ist. Diese Frage wird in dem Buch von BALLHAUSEN überhaupt nicht berührt. Im Hinblick auf die Tatsache, daß sowohl ein wilder als auch ein zivilisierter Mensch eine perfekte technische Einrichtung benutzen kann, daß aber nur der zivilisierte den Funktionsgrund der Einrichtung wahrnimmt, ist das bedenklich. Verständlich wird das Weglassen des Kernpunktes vielleicht dadurch, daß der Verfasser die Ligandenfeldtheorie in seinem eigenen wissenschaftlichen Werdegang als vollendete Tatsache vorgefunden hat. Tatsächlich hat die Entwicklung der Ligandenfeldtheorie mit der Einsicht in ihre physikalische Möglichkeit begonnen. Gerade weil vorher die Anwendbarkeit der von BETHE begründeten Kristallfeldtheorie auf isolierte Komplexe jedem Sachkundigen nicht zu bestehen schien und eine grundsätzliche Überlegung auf der Basis des Variationsprinzips der Quantentheorie die Möglichkeit der Ligandenfeldtheorie erst erweisen mußte, ist auch die im ersten Kapitel des Buches gegebene Geschichte der Ligandenfeldtheorie irreführend. Schließlich ist zu bedauern, daß auch BALLHAUSEN an der ebenfalls irreführenden Nomenklatur festgehalten hat. Wenn irgend etwas die Bezeichnung Ligandenfeldtheorie verdient, so ist es eben die Theorie, welche die Veränderungen der Zentralionen unter dem Einfluß des von den Liganden erzeugten Feldes untersucht. Wenn man diese Theorie heute in der Literatur und auch bei BALLHAUSEN unter dem Namen Kristallfeldtheorie findet, muß man wirklich fragen, wo hier der Kristall ist. Wenn man dann außerdem noch liest, daß Ligandenfeldtheorie im Sprachgebrauch von BALLHAUSEN und anderen eine Theorie bedeuten soll, bei der nun auch in zweiter Näherung die Veränderung der Zustände der Ligandenelektronen in Rechnung gesetzt wird, so fragt man sich, wo hier das Ligandenfeld ist.

Es gibt zur Zeit sicherlich keine bessere Einführung in den Formalismus der Theorie als das Buch von BALLHAUSEN. Der Leser wird aber durch die Lektüre von Originalarbeiten versuchen müssen, die erworbenen formalen Kenntnisse zu einem wirklichen physikalischen Verständnis zu erweitern.

H. Hartmann, Frankfurt

Experimental Methods in Gas Reactions. Von Sir HARRY MELVILLE und B. G. GO-WENLOCK. 2. Auflage, VIII + 464 Seiten mit 278 Abbildungen. McMillan and Comp. Ltd., London, St. Martin Press, New York, 1964. Preis geb. DM 46,—.

Das Buch ist die 2. Auflage des gleichnamigen Werkes von FARKAS und MELVILLE, das 1939 erschienen und seit 1946 vergriffen ist. Es ist in eine Reihe zu stellen mit Werken wie OSTWALD-DRUCKER, ANGERER, LUX, REILLY und RAE, enthält also die Beschreibung experimenteller Methoden und Kunstgriffe, hier spezialisiert auf die Untersuchung von Gasreaktionen. Es sei die bewährte Einteilung des Werkes angegeben:

1. Kinetische Gastheorie,
2. Einstellung und Messung von Drucken,
3. Einstellung und Messung von Temperaturen,
4. Gas-Darstellung,
5. Gasanalyse,
6. Photochemische Technik,
7. Sonstiges.

Wie die Verfasser selbst betonen, ist die Spezialisierung natürlich nicht absolut, vielmehr sind viele der hier beschriebenen Methoden von allgemeinerer Anwendbarkeit. Die Kunst, Gasreaktionen — homogene und heterogene — einwandfrei zu untersuchen, ist ja ursprünglich in Deutschland entwickelt worden, insbesondere von BODENSTEIN und seiner Schule. Schöpfungen wie das BODENSTEIN-Ventil und das BODENSTEIN-Manometer legen davon auch in diesem Buch noch Zeugnis ab. FARKAS hat seinerzeit vieles bei BONHOEFFER Erworben von dieser Tradition in die 1. Auflage mitgebracht. Seither hat sich in Großbritannien eine bedeutsame Schule der Gaskinetik entwickelt, und es ist kein Zufall, daß die vorliegende 2. Auflage ganz dort bearbeitet wurde. Möge das Werk auch in Deutschland die Kunst des Experimentierens mit Gasen am Leben erhalten helfen! Seit 1939 sind natürlich im Rahmen des allgemeinen Anschwells der wissenschaftlichen Produktion auch zahllose neue Arbeitsmethoden geschaffen worden, und so standen die Verfasser vor einer nicht leichten Aufgabe. Sie haben sich, offenbar mit Erfolg, bemüht, von den älteren Verfahren alles das beizubehalten, was noch brauchbar ist oder neuerdings wieder stärkere Beachtung verdient, um nur mit Maß Raum für das Neue zu schaffen. Das Beispiel der Gasanalyse illustriert das: Von 48 Seiten sind nur acht der Gas-Chromatographie gewidmet. Referent, der selbst in steigendem Maße in chromatographische Methoden hineingleitet, möchte glauben, daß hier etwas zu konservativ verfahren worden ist. Ebenso sind die Ausführungen über Ultrahochvakuum-Technik oder über elektronische Schaltungen zwar vorhanden, aber sicherlich für den Praktiker nicht mehr als Hinweise. Ausgeglichen werden solche wohl unvermeidlichen Inhomogenitäten durch

ausgezeichnete Literatur-Hinweise und natürlich durch die Fülle und den Wert des Gebotenen an Methoden sowohl wie an kleinen Kunstgriffen. Der deutsche Benutzer wird nur bedauern, daß die angegebenen Bezugsquellen fast ausschließlich dem Vereinigten Königreich angehören. Auf kleinere Mängel oder Auslassungen einzugehen, ist hier nicht ratsam. Jedem physikalisch-chemischen Laboratorium, auch wenn es nicht auf Gasreaktionen spezialisiert ist, kann dieses Werk nur wärmstens empfohlen werden, nicht nur für die Ausbildung von Diplomanden und Doktoranden, sondern auch als Nachschlagewerk für den erfahreneren Forscher.

G.-M. Schwab, München

Nobel Lectures Physics 1942—1962. Elsevier Publishing Company, Amsterdam/London/New York, 1964. 712 Seiten, 228 Abbildungen und 41 Tabellen. Preis für 3 Bände; 1901—1921, 1922—1941, 1942—1962 (einzelne nicht lieferbar) Hfl. 240.—

Ein verlockender Gedanke, an Hand von Marksteinen des geschichtlichen Wegs die Entwicklung einer Wissenschaft in der jüngsten Vergangenheit zu verfolgen! Reizvoll um so mehr, als der Anlaß jedes Vortrags: die Selbstdarstellung ihrer Arbeit durch die Nobelpreisträger bei ihrer Verleihung, vor einem gewiß interessierten, aber nicht fachgelehrten Publikum erfolgt. Das zwingt die Vortragenden, in großen Umrissen und Beziehungen, aber doch an den wesentlichen Punkten mit aller Sorgfalt zu zeichnen und dabei, soweit das möglich ist, gemeinverständlich zu bleiben. Dies gelingt nicht immer, aber doch in der Mehrzahl der Beiträge. Oft sind die Einführungsreden und stets die Illustrationen dabei hilfreich; gelegentlich trägt auch das Studium der wissenschaftlichen Biographien zum Kontakt bei; fast immer ist die Spannung des bearbeiteten Problems spürbar, unter der die Lösung gefunden wurde. Die Ausstattung des Buchs ist der Nobelstiftung angemessen und läßt nichts zu wünschen übrig.

Wir geben, gekürzt, eine Themenübersicht über die im Buch abgedruckten Nobelpreise, nach Sachbereichen geordnet (wobei die Jahreszahl der Verleihung in Klammer beigefügt ist).

Vorträge aus verschiedenen Gebieten der klassischen Physik:

P. N. BRIDGMAN (1946): Zur Hochdruckphysik.

E. V. APPLETON (1917): Über die Ionosphäre und ihren Einfluß auf die Radiowellen. Entdeckung der Appletonsschicht.

F. ZERNICKE (1953): Zum Phasenkontrastverfahren.

W. SHOCKLEY,	}	(1956): Zur Halbleiter- und Transistorphysik
J. BARDEEN,		
W. H. BRATTAIN		
P. H. CERENKOV		(1958): Über Teilchen, die sich in brechenden Medien
I. M. FRANK		mit Überlichtgeschwindigkeit bewegen.

I. M. TAMM

Eine quantenhafte Deutung verlangen dagegen die Gegenstände:

R. HOFSTADTER (1961): Kernstrukturermittlung durch Elektronenstreuung.

R. L. MöSSBAUER (1961): Rückstoßfreie Resonanzabsorption von γ -Strahlen.

L. D. LANDAU (1962): Suprafluidität und second sound in 3He und 4He .

Von der Entwicklung der Quantentheorie handeln:

- M. BORN (1954): Zur statistischen Deutung der Quantenmechanik.
- W. PAULI (1945): Über das Ausschließungs- bzw. Antisymmetrieprinzip. Gedanken zur künftigen Entwicklung der Quantenfeldtheorien.
- H. YUKAWA (1949): Mesonentheorien und Kernkräfte.
- CH. N. YANG (1957): Erhaltung der Parität und andere Symmetrien.
- T. D. LEE (1957): Schwache Wechselwirkung und Nichterhaltung der Parität.

Vorträge zum Magnetismus der Kerne und Elementarteilchen:

- O. STERN (1943): Molekularstrahlmethode und experimentelle Bestätigung der Richtungsquantelung.
- I. I. RABI (1944): Kernmomente aus Resonanzen mit Larmorfrequenzen.
- F. BLOCH } (1952): Kerninduktionsmethode zur Kernmomentbestimmung in zerstörungsfreien Makro-Objekten.
- E. M. PURCELL } (1955): Das magnetische Moment des Elektrons.

Mit den Methoden und Ergebnissen der Hochenergiephysik in der kosmischen Strahlung und bei künstlich beschleunigten Teilchen machen bekannt:

- V. BOTHE (1954): Die Koinzidenzmethode.
- P. M. S. BLACKETT (1948): Nebelkammerversuche in Kernphysik und kosmischer Strahlung.
- C. F. POWELL (1950): Photographische Registrierung der kosmischen Primärstrahlung in größten Höhen.
- D. A. GLASER (1960): Die Bläschenkammermethode.
- J. D. COCKCROFT } (1951): Kernzertrümmerungsaufnahmen mit künstlich E. T. S. WALTON } beschleunigten Teilchen.
- E. G. SEGRE } (1959): Antinukleonen.
- O. CHAMBERLAIN }

E. Fues, Stuttgart

The Proteins, Composition, Structure, and Function. 2. Aufl., herausgegeben von H. NEURATH, Vol. I, 1963, XIII, 665 S., Vol. II, 1964, XIII, 840 S., Academic Press, New York and London. \$ 26.00.

Die beiden bisher erschienenen Bände des Werkes behandeln in elf, von zuständigen Fachleuten verfaßten Kapiteln die Bausteinanalyse von Peptiden und Proteinen, die Synthese und Funktion von biologisch aktiven Peptiden (besonders von Peptidhormonen), die Biosynthese der Proteine (Aktivierung der Aminosäuren, Rolle der Nucleinsäuren, Ribosomen, Mitochondrien u.a. subzellulärer Partikel bei diesem Prozeß, Induktion der Enzymsynthese u.a.), die Ermittlung der Primärstruktur (Aminosäuresequenz) der Proteine durch Kombination chemischer und enzymatischer Methoden (spezifische chemische und proteolytische Spaltungen an bestimmten Aminosäureresten), die Aufklärung der Bedeutung intramolekularer Bindungen in Proteinen für die Stabilisierung ihrer dreidimensionalen Struktur, die wiederum für ihre Aktivität und Wirkungsweise von entscheidender Bedeutung ist; hierbei ist ein eigenes Kapitel der Rolle der schwefelhaltigen Gruppen und ein weiteres der Bedeutung der nichtkovalenten Bindungen gewidmet (Wasserstoffbrücken, ionische und

hydrophobe Bindungen, Beziehungen zwischen polaren und nichtpolaren Anteilen u. v. a.). Weitere Abschnitte behandeln die molekulare Konformation der Polypeptidketten in Proteinen (Faltung der Ketten, Helixstruktur, abhängig von der Art der „Seitenketten“ u.a.), die Reaktionen von Proteinen mit Wasserstoffionen, anderen kleinen Ionen und Molekülen, die intermediären Reaktionssysteme von Proteinen (miteinander und mit anderen hochmolekularen Stoffen), Polyaminosäuren als Proteinmodelle (deren Synthese, Konformation, Eigenschaften, proteolytischer Abbau, Antigenwirkung, antimikrobielle Aktivität u.a.). Den vorläufigen Abschluß bildet die Röntgenstrukturanalyse der globulären und fibrillären Proteine. Für den 3. Band ist u.a. die Besprechung der Funktion einiger Proteine angekündigt.

Das vorliegende Werk behandelt in erster Linie die im Jahrzehnt seit Erscheinen der 1. Auflage gewonnenen Ergebnisse und zeigt sehr deutlich, welche revolutionären Fortschritte die Proteinchemie während dieser Zeitspanne gemacht hat, in der übrigens der Nobelpreis an fünf Proteinchemiker verliehen wurde. Die reichhaltigen Literaturverzeichnisse des Werkes enthalten fast nur Zitate aus dem letzten Jahrzehnt, ein äußeres Zeichen dafür, wie rasch auf diesem Gebiet ältere Ergebnisse überholt sind. Höhepunkte dieser stürmischen Entwicklung werden gut vermittelt, so die automatische Aminosäure-Analyse, die Klärung der Aminosäure-Sequenz und deren Bedeutung für die räumliche Struktur der Proteine, die Fortschritte in der chemischen Synthese von Polypeptiden und Proteinen, die ersten Einblicke in die Konformation der Proteine mit Hilfe der Röntgenstrukturanalyse, die Anbahnung des Verständnisses für die Biosynthese der Proteine mit Hilfe der genetischen Substanz.

Im ganzen Werk kommt gut zum Ausdruck, welch großen Anteil am heutigen Stand der Proteinchemie physikalisch-chemische und physikalische Methoden und Erkenntnisse gewonnen haben. Neben den modernen Trennungsmethoden, wie Verteilungschromatographie, Ionenaustausch, Elektrophorese, Gelfiltration, gilt dies für zahlreiche analytische Methoden, wie die Kernresonanzspektren, Elektronenspinresonanzspektren, Ultrazentrifugentechnik, Polarographie, Bestimmung der Dipolmomente, Isotopentechnik u.v.a. Auch wenn sich das Werk in erster Linie an Biochemiker und Naturstoffchemiker wendet, so wird es — zumindest in einzelnen Kapiteln — auch in weiteren Kreisen der Chemiker und Physiker Interesse finden. Es stellt das Standardwerk der Proteine vor und ist von den „Analytical Methods of Protein Chemistry“ (P. ALEXANDER und R. I. BLOCK, 1960/61) gut abgegrenzt. Es kann allen Interessenten empfohlen werden.

K. Bernhauer, Stuttgart

Zonenschmelzen. Von HERMANN SCHILDKNECHT. Monographie Nr. 75 zu „Angewandte Chemie“ und „Chemie-Ingenieur-Tecknik“. Verlag Chemie, GmbH., Weinheim/Bergstr. 1964. 1. Aufl., XII, 226 Seiten, 220 Abbildungen und 29 Tabellen. Gzln. DM 26,—.

Das Zonenschmelzen hat unter den Methoden der Reindarstellung von Substanzen, seien sie anorganischer oder organischer Natur, eine noch immer zunehmende Bedeutung erlangt und ist für viele, die an diesem Problem arbeiten, ein nicht mehr wegzudenkendes Hilfsmittel. Der Verlag Chemie widmet nun

seine 75. Monographie zu „Angewandte Chemie“ und „Chemie-Ingenieur-Technik“ mit dem Buch von Professor Dr. HERMANN SCHILDKNECHT ganz diesem Verfahren.

In drei großen Abschnitten werden die allgemeinen Grundlagen des Zonenschmelzens, seine apparative Praxis und die Anwendungen beschrieben, welche diese Technik bisher erfahren hat. Die übersichtliche Gliederung des ganzen Stoffes macht es dem an einem bestimmten Problem interessierten Leser leicht, sich über alle bisher dazu vorliegenden Erfahrungen zu informieren. Die Literatur ist mit 360 Zitaten bis zum Jahre 1963 berücksichtigt und wird in den meisten Fällen so ausführlich zitiert, daß ein Zurückgreifen auf die Originalarbeiten erst bei weitergehendem Interesse notwendig wird.

Im ersten Teil wird ausführlich das Schmelz- und Erstarrungsverhalten von Zwei-, Drei- und Mehrstoffsystemen behandelt. Zahlreiche Diagramme veranschaulichen die bei dieser Phasenumwandlung möglichen Verhältnisse. Die theoretischen Betrachtungen werden aber immer aus der Sicht des Praktikers angestellt und verlieren daher nie die Beziehung zu den durch Zonenschmelzen zu lösenden Problemen. Neben den Verhältnissen bei dem gebräuchlichsten Verfahren, dem des Zonenschmelzens, werden auch diejenigen beim Zonenkristallisieren, -legieren und Zonentrennen besprochen.

Der zweite, apparative Teil wird vor allem demjenigen von großem Nutzen sein, dem keine käufliche Zonenschmelzapparatur zur Verfügung steht und der sich für eine bestimmte Aufgabe eine Apparatur nach Maß schneidern will. Die Anwendungsmöglichkeiten sowie die Vor- und Nachteile der verschiedenen Heizungs- und Kühlmethoden, der Substanzbehälter und der Weiterbewegung des Materials werden dabei ausführlich besprochen, während verständlicherweise vollständige Zonenschmelzapparaturen für spezielle Zwecke nur in knapper Form abgehandelt werden.

Die praktischen Anwendungsbeispiele des Verfahrens zur Reindarstellung von Elementen und anorganischen Substanzen, vor allem aber auch für die zunehmende Zahl organischer Verbindungen bilden schließlich den letzten Teil der Monographie. Die wachsende Bedeutung des Zonenschmelzens und seiner Abwandlungen gerade für das Gebiet der organischen und biochemischen Verbindungen kommt hier besonders deutlich zum Ausdruck.

Das Buch wird in seiner gefälligen Aufmachung ebenso von all denen mit Zustimmung begrüßt werden, die das Zonenschmelzen als Verfahren zur Reinigung einer Substanz in Erwägung ziehen, wie auch von denjenigen, die sich dieser eleganten Technik schon bedienen. *H.-P. Seidel, Stuttgart*

Inhalt

<i>R. Suhrmann, H. J. Busse und G. Wedler</i> , Elektronische Wechselwirkung bei der Zersetzung des Methans an im Ultrahochvakuum aufgedampften Nickelfilmen. Mit 11 Abbildungen. (Eingegangen am 1. Juni 1965.)	1
<i>M. C. Phillips and A. C. Riddiford</i> , The Evaluation of Free Surface Energies of Solids from Contact Angle Measurements. With 2 figures. (Received June 14, 1965.)	17
<i>P.-J. Sell und A. W. Neumann</i> , Die Bestimmung von Festkörperoberflächenspannungen aus Randwinkeln. (Erwiderung auf die voranstehende Bemerkung.) Mit 1 Abbildung. (Eingegangen am 26. Juli 1965.)	20
<i>M. V. Kaulgud</i> , Velocity of Sound in Dilute Electrolyte Solutions. With 6 figures. (Received June 26, 1965.)	24
<i>A. Youssef und M. M. Hanna</i> , Thermal Diffusion Column Shape Factors for Polyatomic Gases. With 4 figures. (Received June 25, 1965.)	42
<i>W. H. Basualdo und H. J. Schumacher</i> , Die photochemischen Reaktionen von Fluorfluorsulfonat, F_2SO_3 , mit Schwefeltrioxid und Schwefeldioxid im Licht der Wellenlänge 2537 Å. (Eingegangen am 5. Juli 1965.)	57
<i>Hermann Hartmann und Heinz Luchterhand</i> , Infrarotspektren an Alkalien und Erdalkalihalogeniden adsorbierter organischer Moleküle. Mit 3 Abbildungen. (Eingegangen am 12. Juli 1965.)	65
<i>Wolfgang Mehl und Werner Büchner</i> , Durch elektrochemische Doppelinjektion angeregte Elektrolumineszenz in Anthracen-Kristallen. Mit 6 Abbildungen. (Eingegangen am 20. Juli 1965.)	76
<i>W. K. R. Barnikol und G. V. Schulz</i> , Zur Kinetik anionischer Polymerisationsvorgänge. III. Die Polymerisation von Styrol in Tetrahydropyran. Mit 10 Abbildungen. (Eingegangen am 28. Juli 1965.)	89
<i>S. Pignataro, A. Foffani, F. Grasso und B. Cantone</i> , Negative Ions from Metal Carbonyls by Electron Impact. With 2 figures. (Received August 2, 1965.)	106
<i>W. H. Bruning, G. Henrici-Olivé und S. Olivé</i> , Über Mono- und Dianionen des Naphthalins. V. EPR-Nachweis von Kontakt-Ionenpaaren bei Li-Naphthalid in Tetrahydrofuran. Mit 2 Abbildungen. (Kurze Mitteilung.) (Eingegangen am 30. Juli 1965.)	114
<i>K. E. Heusler und H. Schurig</i> , Eine rotierende Doppelringeletrode zur Untersuchung von Zwischenprodukten elektrochemischer Reaktionen. Mit 2 Abbildungen. (Kurze Mitteilung.) (Eingegangen am 9. August 1965.)	117
<i>M. J. Reisfeld</i> , G-Matrix Elements for a Planar $Z(XY)_2$ Type Molecule (Short Communication). (Received August 3, 1965.)	121
 Buchbesprechungen	
<i>C. J. Ballhausen</i> , Introduction to Ligand Field Theory	123
<i>Sir Harry Melville und B. G. Gowenlock</i> , Experimental Methods in Gas Reactions. 2. Auflage	124
<i>Nobel Lectures Physics 1942—1962</i>	125
<i>H. Neurath</i> , The Proteins, Composition, Structure, and Function. 2. Auflage, Band 1 und 2	126
<i>Hermann Schildknecht</i> , Zonenschmelzen	127

Bei der Schriftleitung eingegangene Arbeiten

- H. U. Chun, Tae-Kju Ha und R. Mann, Über die Röntgenabsorptions-spektren einiger Kohlenwasserstoffe. Mit 6 Abbildungen. (Eingegangen am 1. Oktober 1965.)
- Kozo Hirota and Shousuke Teratani, Mechanism of Self-hydrogenation of Ethylene on Nickel in Relation to Surface Heterogeneity. With 6 figures. (Received October 1, 1965.)
- Tsutomo Takamura and Ken'ichi Maruya, Infrared Spectra of *o*-Nitrophenol. Salts and Absorbed Form on Active Aluminia. With 3 figures. (Received October 1, 1965.)
- G. Henrici-Olivé und S. Olivé, Über den Lösungsmitteleinfluß bei der Radikal-polymerisation. V. Zusammenhang zwischen Elektronenstruktur der Lösungsmittel und Stabilität ihrer EDA-Komplexe mit dem Polystyryl-radikal. (Eingegangen am 4. Oktober 1965.)
- G. Wedler und H. Strothenk, Elektrische und kalorimetrische Messungen am System Titan-Wasserstoff bei 273°K. Mit 12 Abbildungen. (Eingegangen am 4. Oktober 1965.)
- Herbert Kölbl, Gottfried Patzschke und Hans Hammer, Zur Frage stöchiometrischer Chemisorptions-Komplexe. Mit 1 Abbildung. (Eingegangen am 8. Oktober 1965.)
- C. J. Jachimowski and M. E. Russell, A Solution of the Lindemann Mechanism of Unimolecular Reactions. With 1 figure. (Received October 8, 1965.)
- Helmut Knözinger, Die Dehydratisierung von Alkoholen an Aluminiumoxid. II. Ein möglicher Zweizentrenmechanismus. (Eingegangen am 11. Oktober 1965.)
- J. Barthel und G. Bäder, Geschwindigkeitskonstanten und Aktivierungsgrößen der alkalischen Ameisensäureesterhydrolyse. Mit 2 Abbildungen. (Eingegangen am 18. Oktober 1965.)
- J. Barthel und G. Bäder, Bestimmung von Geschwindigkeitskonstanten schneller Reaktionen aus Leitfähigkeitsmessungen. Mit 2 Abbildungen. (Eingegangen am 18. Oktober 1965.)
- F. Solymosi, T. Bánsági and K. Jáky, Kinetical Investigation of the Thermal Decomposition and Explosion of Ammonium Halates. With 1 figure. (Short Communication.) (Received October 18, 1965.)
- V. Zanker, E. Erhardt, F. Mader und J. Thies, Zur Photochemie einiger Acridine und UV-Spektroskopie verschiedener Acridane und Diacridane. Mit 9 Abbildungen. (Eingegangen am 30. Oktober 1965.)